



Simulation expérimentale de l'ascension et de la vésiculation des magmas rhyolitiques

Nicolas Cluzel

► To cite this version:

Nicolas Cluzel. Simulation expérimentale de l'ascension et de la vésiculation des magmas rhyolitiques. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. Français. NNT : 2007CLF21749 . tel-00717870

HAL Id: tel-00717870

<https://theses.hal.science/tel-00717870>

Submitted on 13 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D.U. 1749

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 530

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(spécialité : Pétrologie-Volcanologie)

par

Nicolas CLUZEL
Diplômé d'Etudes Approfondies

SIMULATION EXPERIMENTALE DE L'ASCENSION ET DE LA VESICULATION DES MAGMAS RHYOLITIQUES : Application à la cinétique de nucléation des bulles et implications volcanologiques

Timothy H. DRUITT	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Président
Bruno SCAILLET	Directeur de Recherche, ISTO, Orléans	Rapporteur
Sylvie VERGNIOLE	Directeur de Recherche, IPG, Paris	Rapporteur
Hélène MASSOL	Maître de Conférences, IDES, Paris-Sud	Examineur
Didier LAPORTE	Directeur de Recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Ariel PROVOST	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

Numéro d'ordre : D.U. 1749

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 530

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(spécialité : Pétrologie-Volcanologie)

par

Nicolas CLUZEL
Diplômé d'Etudes Approfondies

SIMULATION EXPERIMENTALE DE L'ASCENSION ET DE LA VESICULATION DES MAGMAS RHYOLITIQUES : Application à la cinétique de nucléation des bulles et implications volcanologiques

Timothy H. DRUITT	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Président
Bruno SCAILLET	Directeur de Recherche, ISTO, Orléans	Rapporteur
Sylvie VERGNIOLE	Directeur de Recherche, IPG, Paris	Rapporteur
Hélène MASSOL	Maître de Conférences, IDES, Paris-Sud	Examineur
Didier LAPORTE	Directeur de Recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Ariel PROVOST	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne
sait pourquoi.
Ici nous avons réuni théorie et pratique, rien ne fonctionne et
personne ne sait pourquoi.*

ALBERT EINSTEIN 1879-1955

Merci...

Voici l'une des plus belles pages à écrire de ce manuscrit, car elle conclue un travail de recherche de plus de trois années et mentionne toutes les rencontres qui ont conduit de près ou de loin à ce résultat.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Didier LAPORTE pour m'avoir fait découvrir le monde de la pétrologie expérimentale depuis déjà cinq ans ; pour toutes les discussions et le soutien dans les moments difficiles où l'expérimentation est aléatoire. Je le remercie également pour l'apprentissage de la rigueur nécessaire dans cette spécialité. Je remercie Ariel PROVOST pour ses discussions sur les résultats expérimentaux et ses explications sur les modèles théoriques et statistiques des processus géologiques parfois complexes à sonder.

Je remercie également Tim Druitt, Bruno Scaillet, Sylvie Vergnolle et Hélène Massol d'avoir bien voulu juger ce travail et pour l'intéressante discussion lors de la soutenance.

Je suis très reconnaissant envers toutes les personnes du laboratoire qui ont aidé à la réalisation de ce travail : Jean-Louis Fruquières (pour tous les conseils donnés à l'atelier), Jean-Luc Devidal (pour sa disponibilité à la microsonde et à la diffraction des rayons X), successivement François Faure et Jean-Marc Hénot (pour mon perfectionnement à l'utilisation du MEB, l'optimisation de la machine et leur sympathie), Mhammed, Jean-Louis Paquette (pour le prêt de la loupe binoculaire), Franck Pointud, Nathalie Bolfan-Casanova (pour ma formation express en spectrométrie IR), Pierre Boivin (pour tous ses conseils en pétrologie expérimentale), Bertrand Devouard...

Et pour n'oublier personne, j'adresse un très grand merci à toutes les personnes du Laboratoire Magmas et Volcans qui ont rendu le déroulement de cette thèse très agréable.

Je fais un très grand salut à tous mes amis de DEA à commencer par mon grelet de bureau et ami Erwan, Mumu, Pépito, Eloïse, Elodie, Marion, Mathieu, Gwen, Vipi, Cyrilou, Flo et Adam. Merci à vous et à tous les grands moments passés ensemble. Je n'oublie pas Silvana une amie maintenant rentrée en Ecuador.

Merci à tous les thésards, ATER, post-docs et autres amis géologues que j'ai pu côtoyer pendant toutes ces années.

Merci à toi Damien mon binôme devant l'éternel et on est d'accord : « La vie est belle ».

Un merci à tous mes amis non géologues qui me permettent de me détacher un peu de la science de temps en temps.

Enfin, je n'oublie pas tous les miens et tous ceux qui me sont chers, je leur dédis cette thèse. A mes parents qui ont toujours soutenus mes choix, toute ma famille et bien sûr ma petite crotte Virginie.

SOMMAIRE

- INTRODUCTION GENERALE.	13
- CHAPITRE 1 :	
CADRE SCIENTIFIQUE	21
I.1) VITESSE D'ASCENSION DES MAGMAS.	21
I.2) LES PONCES SILICEUSES.	23
I.2.1) VESICULARITE.	23
I.2.2) TAILLE MOYENNE ET DISTRIBUTION DE TAILLE DES BULLES	24
I.2.3) DENSITE NUMERIQUE DE BULLES.	25
I.3) LE POINT SUR LA NUCLEATION DES BULLES DANS LES MAGMAS.	26
I.3.1) NUCLEATION HOMOGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H ₂ O.	28
I.3.2) NUCLEATION HETEROGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITIQUE.	30
I.3.3) NUCLEATION HOMOGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H ₂ O-CO ₂ .	32
I.3.4) AUTRES SYSTEMES ETUDIES	32
I.3.5) SYNTHESE DES RESULTATS.	33
I.4) OBJECTIFS EXPERIMENTAUX	33
- CHAPITRE II :	
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES.	35
II.1) PRINCIPE DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE	35
II.2) MATERIAUX DE DEPART : LES OBSIDIENNES DE GÜNEY DAG ET ATHO.	36
II.2.1) L'OBSIDIENNE DE GÜNEY DAG, TURQUIE	36
III.2.1.1) Description pétrologique	39
III.2.1.2) Composition chimique des éléments majeurs.	39
III.2.1.3) Composition chimique des éléments volatils	40
II.2.2) L'OBSIDIENNE ATHO, ISLANDE.	40
III.2.2.1) Description pétrologique	41
III.2.2.2) Composition chimique des éléments majeurs.	42

III.2.2.3) Composition chimique des éléments volatils	43
II.2.3) CAROTTAGE DES CYLINDRES D'OBSIDIENNE	43
II.3) TECHNIQUES EXPERIMENTALES	43
II.3.1) PREPARATION DES CAPSULES.	44
II.3.2) AUTOCLAVE A CHAUFFAGE INTERNE	47
II.3.3) AUTOCLAVE A CHAUFFAGE EXTERNE	50
III.3.3.1) Contrôle de la température	51
III.3.3.2) Contrôle de la pression	52
III.3.3.3) Arrêt des expériences	52
II.3.4) CONTROLE DE LA FUGACITE EN OXYGENE	53
II.3.5) RECUPERATION DES VERRES DE DEPART POUR LES EXPERIENCES DE DECOMPRESSION	55
II.4) LES EXPERIENCES DE DECOMPRESSION	56
II.4.1) PRINCIPE DES EXPERIENCES DE DECOMPRESSION.	56
II.4.2) DESCRIPTION DE L'AUTOCLAVE A CHAUFFAGE EXTERNE A TREMPE RAPIDE (ACETR).	57
II.4.3) DESCRIPTION DU SYSTEME DE DECOMPRESSION PROGRAMMEE	59
III.4.3.1) Hardware	60
III.4.3.2) Software	64
III.4.3.3) Performances du dispositif de décompression programmée	66
II.5) TECHNIQUES ANALYTIQUES.	67
II.5.1) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.	67
II.5.2) ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS ET VOLATILS A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE.	69
III.5.2.1) Conditions analytiques.	69
III.5.2.2) Précision des analyses et erreurs analytiques.	69
II.5.3) ANALYSE DES VOLATILS PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER.	70
II.5.3.1) Principe de la spectrométrie FTIR.	70
II.5.3.2) Préparation des échantillons.	73
II.5.3.3) Conditions analytiques, précisions et erreurs des mesures.	73
II.5.4) ANALYSE D'IMAGE SUR LE LOGICIEL IMAGEJ.	75
II.5.5) TRANSFORMATION DES DONNEES 2D EN 3D.	78

- CHAPITRE III :

NUCLEATION HETEROGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME

RHYOLITE-HEMATITE-H₂O	81
III.1) SYNTHESE ET CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART.	82
III.1.1) PROTOCOLE DE SYNTHESE.	82
III.1.2) CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART.	87
III.2) EXPERIENCES DE DECOMPRESSION : TECHNIQUES ET RESULTATS.	89
III.2.1) TECHNIQUES ET DIFFICULTES EXPERIMENTALES.	89
III.2.2) PRESSIONS DE NUCLEATION.	94
III.2.3) ETUDE QUANTITATIVE DES DIFFERENTS PARAMETRES TEXTURAUX.	94
III.2.3.1) <i>Vue d'ensemble des textures.</i>	94
III.2.3.2) <i>Taille des bulles</i>	96
III.2.3.3) <i>Vésicularité.</i>	100
III.2.3.4) <i>Densité numérique de bulles.</i>	103
III.2.4) TENEURS EN EAU.	105
III.3) DISCUSSION.	108
III.3.1) THEORIE DE LA NUCLEATION.	108
III.3.1.1) <i>Cas de la nucléation homogène</i>	108
III.3.1.2) <i>Cas de la nucléation hétérogène.</i>	116
III.3.2) DEGRES DE SURSATURATION DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-H ₂ O.	118
III.3.2.1) <i>Signification des forts degrés de sursaturation mesurés expérimentalement.</i>	118
III.3.2.2) <i>Estimation de la tension de surface effective dans le système rhyolite-hématite-H₂O.</i>	120
III.3.2.3) <i>Effet du taux de décompression sur la pression de nucléation</i>	121
III.3.3) DENSITES NUMERIQUES DE BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-H ₂ O. ...	122
III.3.3.1) <i>Arrêt de la nucléation et stabilisation de la densité numérique de bulles</i> .	122
III.3.3.2) <i>Le modèle de Toramaru</i>	123
III.3.3.3) <i>Application du modèle de Toramaru au système rhyolite-hématite-H₂O.</i>	126
III.3.3.4) <i>Apport des mesures d'eau par spectrométrie FTIR</i>	128
III.3.4) CINETIQUE DE LA VESICULATION DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-H ₂ O	129
III.3.4.1) <i>Taux de nucléation et de coalescence.</i>	129
III.3.4.2) <i>Cinétique de diffusion de l'eau et arrêt de la nucléation</i>	131

III.4) SYNTHÈSE DES RESULTATS.	132
---	------------

- CHAPITRE IV :

NUCLEATION HETEROGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME

RHYOLITE-MAGNETITE-H₂O.	135
--	------------

IV.1) HYDRATATION ET CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART.	136
---	------------

IV.1.1) HYDRATATION DE L'OBSIDIENNE GÜNEY DAG.	136
--	-----

IV.1.1.1) <i>Expériences exploratoires d'hydratation et de cristallisation</i>	136
--	-----

IV.1.1.2) <i>Protocole d'hydratation et de cristallisation de verres de Güney Dag</i>	137
---	-----

IV.1.1.3) <i>Caractérisation des verres de départ</i>	138
---	-----

IV.1.2) HYDRATATION DE L'OBSIDIENNE ATHO.	142
---	-----

IV.1.2.1) <i>Expériences exploratoires d'hydratation et de cristallisation</i>	142
--	-----

IV.1.2.2) <i>Protocole d'hydratation et de cristallisation de verres de ATHO</i>	144
--	-----

IV.1.2.3) <i>Caractérisation des verres de départ</i>	145
---	-----

IV.2) EXPERIENCES DE DECOMPRESSION AVEC L'OBSIDIENNE GÜNEY DAG.	147
--	------------

IV.2.1) VUE D'ENSEMBLE DES TEXTURES.	147
--	-----

IV.2.1.1) <i>Série à 27.8 kPa/s.</i>	147
--	-----

IV.2.1.2) <i>Série à 1000 kPa/s.</i>	149
--	-----

IV.2.2) ÉTUDE TEXTURALE QUANTITATIVE.	154
---	-----

IV.2.2.1) <i>Taille des bulles.</i>	154
---	-----

IV.2.2.2) <i>Vésicularité.</i>	155
--------------------------------------	-----

IV.2.2.3) <i>Densité numérique de bulles.</i>	160
---	-----

IV.2.2.4) <i>Aspects compositionnels : teneurs en eau.</i>	161
--	-----

IV.2.2.5) <i>Aspects compositionnels : homogénéité des verres de départ</i>	163
---	-----

IV.3) EXPERIENCES DE DECOMPRESSION AVEC L'OBSIDIENNE ATHO.	165
---	------------

IV.3.1) VUE D'ENSEMBLE DES TEXTURES - PRESSION DE NUCLEATION.	165
---	-----

IV.3.2) ÉTUDE QUANTITATIVE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES TEXTURAUX.	169
---	-----

IV.3.2.1) <i>Taille des bulles.</i>	169
---	-----

IV.3.2.2) <i>Vésicularité.</i>	171
--------------------------------------	-----

IV.3.2.3) <i>Densité numérique de bulles.</i>	171
---	-----

IV.3.2.4) <i>Signification du second événement de nucléation.</i>	175
---	-----

IV.4) DISCUSSION.	175
--------------------------------	------------

IV.4.1) PRESSIONS DE SATURATION ET TENSIONS DE SURFACE.	175
---	-----

IV.4.1.1) Effet de la magnétite sur les pressions de nucléation.	175
IV.4.1.2) Tensions de surface effectives.	176
IV.4.1.3) Angles de raccordement bulle-magnétite-rhyolite	177
IV.4.2) EFFET DU TAUX DE DECOMPRESSION SUR LA PRESSION DE NUCLEATION.	179
IV.4.3) DENSITE NUMERIQUE DE BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-MAGNETITE-H ₂ O	181
IV.4.3.1) Récapitulatif des principaux résultats expérimentaux	181
IV.4.3.2) Comparaison entre densités numériques expérimentales et théoriques. ...	182
IV.4.3.3) Densité numérique de bulles contre densité de cristaux.	183
IV.4.3.4) Un second événement de nucléation.	186
IV.4.4) ARGUMENTS POUR UN DEGAZAGE PROCHE DE L'EQUILIBRE	187

- CHAPITRE V :

NUCLEATION HOMOGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME

RHYOLITE-H₂O-CO₂. 189

V.1) PREPARATION ET CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART 190

V.1.1) PROTOCOLE DE SATURATION EN VOLATILS DES VERRES DE DEPART.190

V.1.2) PROBLEME LIE A LA COMPOSITION DE L'ACIDE OXALIQUE. 192

V.1.3) CARACTERISATION DE VERRES DE DEPART.193

V.2) EXPERIENCES DE DECOMPRESSION. 195

V.2.1) DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS 195

V.2.1.1) Série à 1000 kPa/s196

V.2.1.2) Série à 167 kPa/s197

V.2.1.3) Série à 27.8 kPa/s.198

V.2.2) PRESSION DE NUCLEATION. 198

V.2.3) ETUDE QUANTITATIVE DES DIFFERENTS PARAMETRES TEXTURAUX. 199

V.2.3.1) Les grandes tendances texturales.207

V.2.3.2) Effet du taux de décompression211

V.2.4) ANALYSES DE L'EAU ET DU CO₂ DANS LES VERRES APRES DECOMPRESSION. 211

V.3) DISCUSSION 213

V.3.1) PRESSIONS DE NUCLEATION DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H₂O-CO₂. 213

V.3.1.1) Comparaison avec l'étude de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002).214

V.3.1.2) Comparaison avec l'étude de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004).216

V.3.2) DENSITE NUMERIQUE DE BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H₂O-CO₂.....216

V.3.3) QUELLE STRATEGIE DE RECHERCHE POUR LA SUITE ?.219

- CHAPITRE VI :

SYNTHESE DES DONNEES - IMPLICATIONS VOLCANOLOGIQUES.....	221
VI.1) PHENOMENOLOGIE DE LA NUCLEATION DES BULLES DANS LES MAGMAS RHYOLITQUES.	223
VI.2) PRESSIONS DE NUCLEATION ET TENSIONS DE SURFACE EFFECTIVES	225
VI.2.1) NUCLEATION HOMOGENE DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H ₂ O.....	225
VI.2.2) NUCLEATION HETEROGENE DANS LE SYSTEME RHYOLITE-MAGNETITE-H ₂ O.....	227
VI.2.3) NUCLEATION HETEROGENE DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-H ₂ O	228
VI.2.4) GENERALISATION.....	229
VI.3) DENSITES NUMERIQUES DE BULLES	230
VI.3.1) PARAMETRES PHYSIQUES CONTROLANT LA DENSITE NUMERIQUE DE BULLES	231
VI.3.2) COMPARAISON DES DENSITES NUMERIQUES DE BULLES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES.....	232
VI.3.3) CAS DES SYSTEMES AVEC UNE FAIBLE DENSITE NUMERIQUE DE CRISTAUX	234
VI.3.4) COMPARAISON AVEC LES DENSITES DE BULLES DANS LES PONCES NATURELLES.....	235
VI.4) IMPLICATIONS VOLCANOLOGIQUES.....	238
VI.5) PERSPECTIVES DE RECHERCHE	239
VI.5.1) ETUDES DE PONCES NATURELLES.....	239
VI.5.2) EXPERIMENTATION.....	240
VI.5.3) MODELISATION	241
 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 243
- ANNEXES.....	253

INTRODUCTION GENERALE

1) CADRE SCIENTIFIQUE : VESICULATION DES MAGMAS ET DYNAMIQUE DES ERUPTIONS

Même si leurs connaissances sur la dynamique interne du globe et les causes du volcanisme n'étaient pas encore celles établies par la géologie moderne, les scientifiques de la fin du XIX^{ème} siècle évoquaient déjà une relation intime entre les volatils et le volcanisme (De Lapparent, 1883). L'évolution des connaissances a confirmé la forte relation entre les processus magmatiques et les composants volatils. Les éruptions volcaniques sont en effet intimement liées au processus d'exsolution des volatils qui se manifeste par la nucléation et la croissance de bulles de gaz dans le magma. Ce processus est responsable d'une augmentation très importante du volume du système, d'autant plus importante que la pression est plus faible, d'où une accélération du magma au cours de sa remontée dans les conduits volcaniques (Figure 1). L'exsolution des volatils, initialement dissous dans le magma, constitue donc la principale force motrice de l'ascension des magmas dans les parties supérieures de la croûte terrestre et contrôle le style et l'intensité des éruptions.

Les éruptions explosives les plus violentes et destructrices sont souvent produites par des magmas de compositions intermédiaires à acides (andésites, dacites, rhyolites, trachytes, etc.). Dans ces magmas, l'eau est le composant volatil principal (Johnson et al., 1994), suivi du dioxyde de carbone, de composés à base de soufre (SO₂ et H₂S), d'acides (HCl, HF) et d'autres composés en quantités mineures (N₂, H₂, S₂, CO, CH₄, COS, SO). Ce type de volcanisme est présent pratiquement dans tous les contextes géodynamiques (intraplaque, arc volcanique ou marge continentale) et se distingue par la présence d'énormes explosions avec la formation de panaches et de coulées pyroclastiques. Lors de ces phases éruptives, le magma est pulvérisé dans le conduit et est éjecté sous la forme d'un mélange de gaz et de particules solides détruisant tout sur son passage et menaçant les villes et les populations non préparées au phénomène (Levieux et al., 2006).

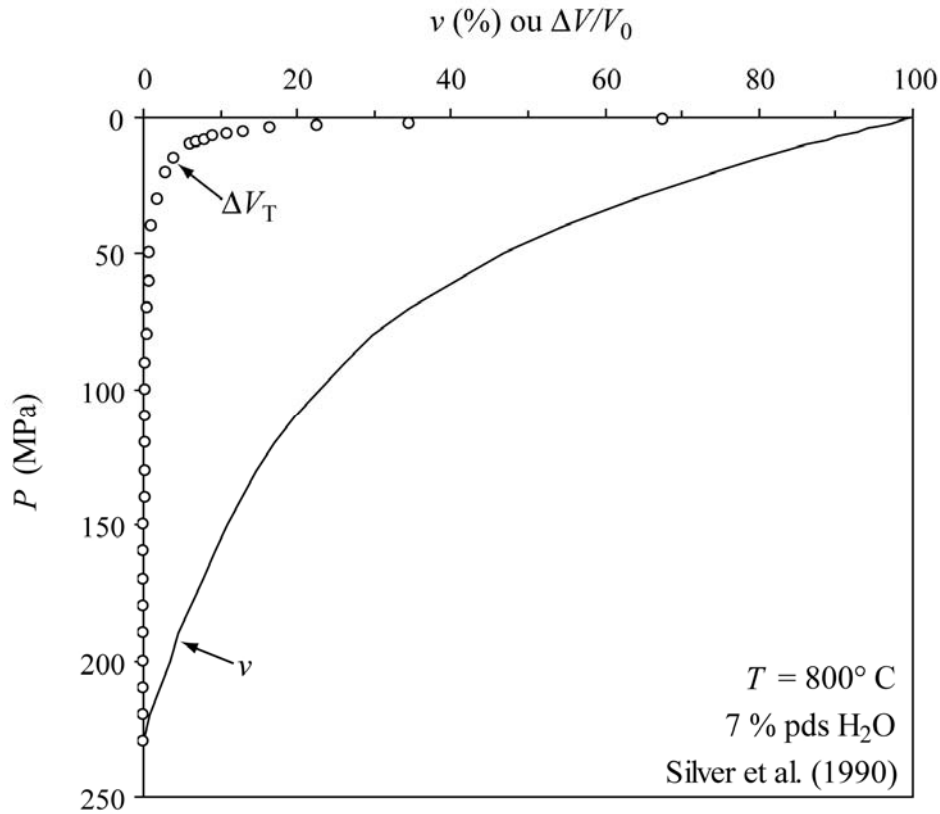


Figure 1. Evolution de la vésicularité v (trait continu), c-à-d. du pourcentage volumique de bulles dans le système, au cours de l'ascension d'un magma rhyolitique contenant initialement 7 % pds H_2O , à $T = 800^\circ C$; le calcul a été fait dans l'hypothèse d'une vésiculation à l'équilibre, en utilisant le modèle de Silver et al., 1990 (voir Mourtada-Bonnefoi, 1998, pour les détails du calcul). On a aussi calculé la variation relative du volume total du système, $\Delta V/V_0$ (cercles vides ; nombre sans dimension), en fonction de la pression. La vésiculation s'accompagne d'une augmentation très importante du volume du système en dessous de 50 MPa : à 30 MPa, le volume total du système a été multiplié par ≈ 3 , à 5 MPa par 14, et à 1 MPa par presque 70.

Concrètement, dans le cas d'un système fermé, l'exsolution des volatils se traduit par la formation de bulles, un phénomène que l'on appelle la vésiculation (Figure 2) : on passe ainsi d'un système monophasé (Liquide) ou biphasé (Liquide + Cristaux) à un système biphasé (Liquide + Bulles) ou triphasé (Liquide + Bulles + Cristaux). Les deux principaux processus mis en jeu dans la vésiculation sont la nucléation des bulles (c-à-d. la formation d'embryons de bulles suffisamment grands pour croître spontanément) et la croissance des bulles : croissance diffusive liée à l'exsolution s.s. (passage de molécules de volatils de l'état dissous dans le liquide à l'état gazeux) et croissance "décompressive" liée à l'augmentation du volume molaire du gaz au cours de la décompression. Ces processus s'accompagnent d'une

augmentation de la vésicularité, c-à-d. de la fraction volumique de bulles dans le système (Figure 1), et d'une évolution continue des paramètres texturaux : nombre de bulles par unité de volume, taille moyenne et distribution de tailles des bulles. D'autres processus interviennent au cours de la vésiculation et sont susceptibles d'affecter l'évolution de ces paramètres texturaux : par exemple, lorsque la vésicularité est élevée, la coalescence des bulles peut jouer un rôle important et conduire à une diminution du nombre de bulles et à une augmentation de leur taille moyenne, voire à l'individualisation d'une population de bulles anormalement grosses.

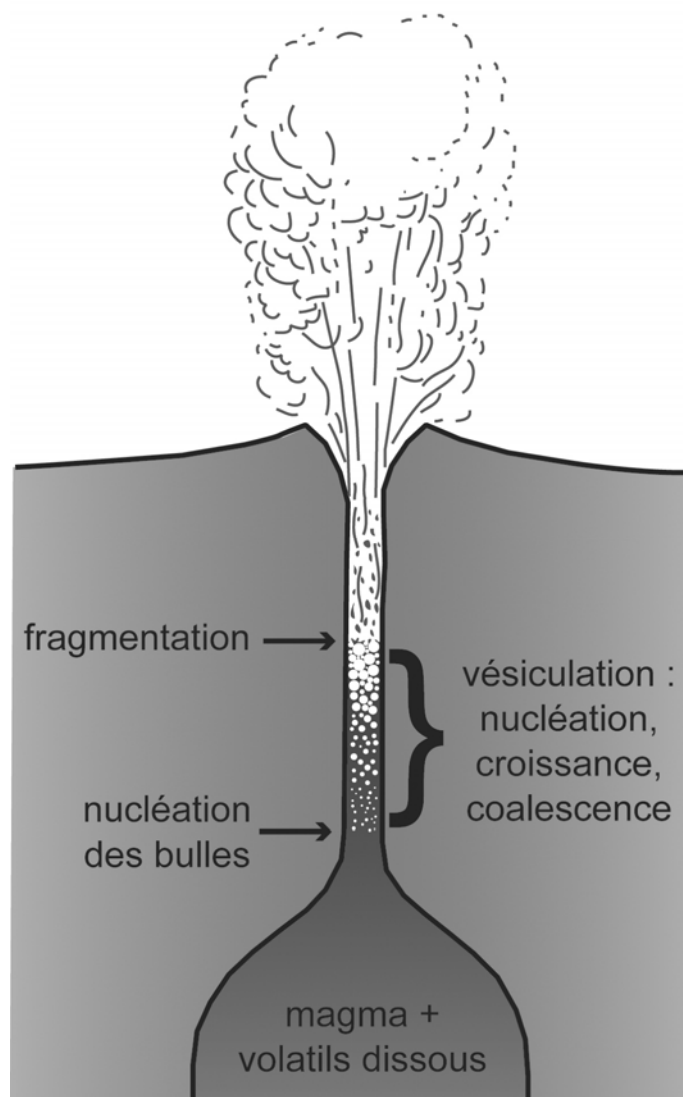


Figure 2. Schéma montrant le parcours du magma de la chambre magmatique jusqu'à la surface et les différents processus physiques se produisant lors de son ascension dans le conduit volcanique. On appelle fragmentation la transition entre deux relations topologiques du liquide et du gaz : bulles de gaz dispersées dans le liquide puis gouttes de liquide dispersées dans le gaz.

La nucléation est le processus qui va nous intéresser au cours de cette étude car c'est une phase critique dont vont dépendre tous les autres paramètres décrits précédemment et, au final, le dynamisme éruptif. Pour que les bulles se forment, le liquide magmatique doit être sursaturé en volatils, c'est-à-dire avoir une concentration en volatils supérieure à leur solubilité dans les conditions physico-chimiques, à l'instant considéré. Deux processus sont susceptibles de conduire à cette sursaturation :

(1) La cristallisation dans une chambre magmatique : lorsque le magma refroidit, il cristallise des phases cristallines anhydres (ou moins riches en eau que le liquide silicaté, comme l'amphibole), d'où un enrichissement progressif du liquide résiduel en eau et autres volatils, éventuellement jusqu'au point de provoquer la nucléation de bulles (Wilson, 1980 ; Blake, 1984). La vésiculation du magma dans la chambre induit une augmentation de volume qui peut être à l'origine de la fracturation de l'encaissant et du déclenchement d'une éruption (Tait et al., 1989).

(2) La décompression du magma lors de l'ascension dans un conduit volcanique. En effet, la solubilité des volatils diminuant avec la baisse de pression (par ex., Tamic et al., 2001), un magma sous-saturé en eau dans la chambre magmatique peut franchir sa pression de saturation au cours de l'ascension ; ensuite, avec la chute continue de la pression, son degré de sursaturation en eau va augmenter et les conditions nécessaires à la nucléation des bulles peuvent être atteintes. Dans ce cas de figure, la nucléation et la vésiculation ont lieu dans le conduit volcanique et contrôlent le régime éruptif en surface (Jaupart, 1996).

Les études consacrées à la vésiculation des magmas en général ou au problème plus spécifique de la nucléation des bulles peuvent être classées en trois grandes catégories : les études basées sur les produits des éruptions explosives, les études théoriques et les études expérimentales. Les produits des éruptions explosives sont des dépôts de cendres et blocs parfois associés à des ponce. Les ponce représentent des échantillons de magma caractérisés par une forte vésicularité ($\geq 70-80$ % vol ; Figure 3) et dont la texture a enregistré de manière plus ou moins cryptée toutes les étapes de la vésiculation. De nombreux travaux ont porté sur les ponce et visaient à définir les conditions pré-éruptives et l'histoire syn-éruptive du magma (Whitam et Sparks, 1986 ; Orsi et al., 1992 ; Klug et Cashman, 1994 ; Cashman et Mangan, 1994 ; Polacci et al., 2001 ; Klug et al., 2002).

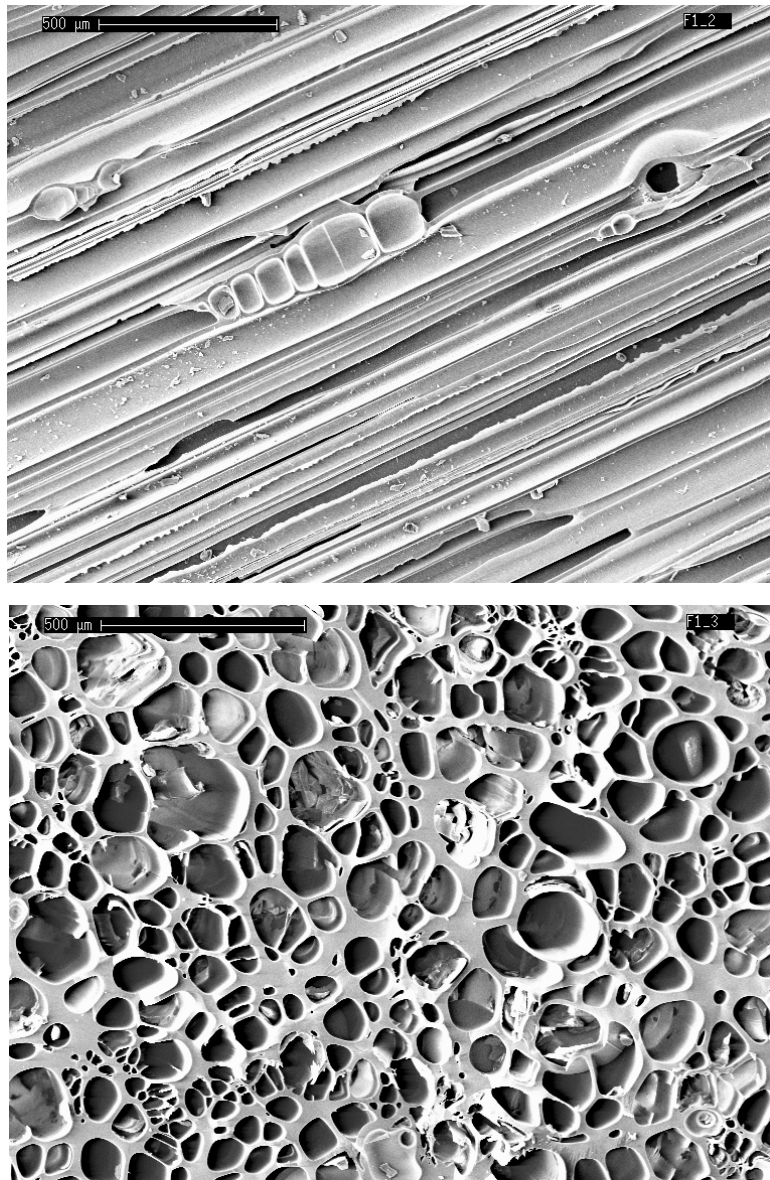


Figure 3. Microphotographies d'une ponce en tubes de la nappe de Rochefort-Montagne ; la surface observée au microscope électronique à balayage est parallèle aux tubes en (a) et perpendiculaire aux tubes en (b). Ces deux photos ont été prises dans le cadre du stage de maîtrise de J. Monteillet (1999) (direction : D. Laporte).

En parallèle, les études théoriques sur la vésiculation des magmas se sont multipliées depuis les années 90, avec d'une part des travaux sur les processus fondamentaux, comme la croissance des bulles, et d'autre part le développement de modèles numériques de l'ascension et de la vésiculation des magmas (Sparks, 1978 ; Toramaru, 1989, 1995, 2006 ; Bottinga et Javoy, 1990a ; Massol et Koyaguchi, 2004 ; Yamada et al., 2005). Enfin, la nucléation et la croissance des bulles, essentiellement dans le système rhyolitique, ont été activement

étudiées par l'expérimentation depuis 1994 (Hurwitz et Navon, 1994 ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 1999, 2002, 2004 ; Gardner et al., 1999 ; Mangan et al., 2004 ; Mangan et Sisson, 2000, 2005 ; Martel et Schmidt, 2003 ; Gardner et Denis, 2004 ; Gardner, 2007). Malgré ces efforts importants, les données et les connaissances sur la nucléation des bulles sont encore très insuffisantes car elles ont été acquises sur des systèmes simplifiés avec des protocoles expérimentaux très éloignés des conditions naturelles de la vésiculation.

2) OBJECTIFS SCIENTIFIQUES

Ce manuscrit de thèse présente les résultats de mes travaux sur le thème de la nucléation des bulles dans les magmas rhyolitiques. J'ai mené ces travaux dans deux directions principales de recherche: (i) l'effet des cristaux sur la cinétique de nucléation des bulles, avec des expériences de décompression dans les systèmes rhyolite-hématite-H₂O et rhyolite-magnétite-H₂O ; et (ii) l'effet du dioxyde de carbone sur la nucléation homogène des bulles dans un magma rhyolitique hydraté, avec des expériences de décompression dans le système rhyolite-H₂O-CO₂. Dans chacun des trois systèmes étudiés, j'ai réalisé plusieurs séries d'expériences avec des taux de décompression différents pour déterminer l'effet de la vitesse d'ascension du magma sur la cinétique de nucléation. Pour chaque série expérimentale, j'ai quantifié les principaux paramètres texturaux (distribution de tailles des bulles, vésicularité, densité numérique de bulles) ; quand c'était possible, j'ai aussi analysé l'eau dans les verres par spectrométrie FTIR pour mesurer le degré de déséquilibre du dégazage en fonction du taux de décompression. Pour terminer, les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles théoriques, puis transposés aux cas naturels.

3) STRUCTURE DE L'EXPOSE

Le premier chapitre est un état des lieux des connaissances sur la nucléation des bulles dans les systèmes magmatiques. Je fais le point sur les modèles d'ascension et de vésiculation des magmas, sur les études texturales des ponces rhyolitiques et sur l'expérimentation.

Le chapitre II est une description des techniques expérimentales et analytiques. Il décrit les matériaux de départ utilisés, la préparation des charges, les appareillages et leurs particularités, les conditions expérimentales, les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation chimique et texturale des charges. L'accent est mis sur l'instrument utilisé pour

les expériences de décompression programmée (autoclave + système de décompression automatique) et sur les techniques d'analyse d'image qui m'ont permis de quantifier les textures expérimentales.

Les principaux résultats sont exposés et discutés dans les chapitres III, IV et V. Les chapitres III et IV décrivent les résultats obtenus sur la nucléation hétérogène des bulles d'eau dans les systèmes rhyolite-hématite-H₂O et rhyolite-magnétite-H₂O, respectivement. Ces deux groupes de travaux permettent d'expliquer comment les cristaux affectent la cinétique et les paramètres de la nucléation des bulles, et de mettre en évidence les similitudes et les différences entre le cas de la nucléation homogène et celui de la nucléation hétérogène. Le chapitre V porte sur la nucléation homogène des bulles dans le système rhyolite-H₂O-CO₂. Il s'agit d'une étude plus préliminaire qui n'a pas pu être achevée faute de temps : certaines des questions soulevées par ce travail n'ont pas encore trouvé de réponse.

Dans le dernier chapitre, je fais une synthèse des principales conclusions à tirer de mes travaux, je discute leurs implications volcanologiques, puis je dégage les perspectives de recherche sur la nucléation des bulles et plus généralement sur le processus de vésiculation dans les magmas.

CHAPITRE I

CADRE SCIENTIFIQUE

Mon travail porte sur la problématique de la nucléation des bulles dans les magmas rhyolitiques et son rôle dans la dynamique des processus éruptifs, très généralement et tout particulièrement pour les éruptions explosives. Dans ce cadre général, un certain nombre d'objectifs plus précis ont été fixés : (i) quantifier l'effet des cristaux sur la cinétique de nucléation ; (ii) étudier l'effet du dioxyde de carbone en réalisant une analyse comparée de la nucléation homogène des bulles dans les systèmes rhyolite-H₂O et rhyolite-H₂O-CO₂ ; (iii) mesurer l'influence de la vitesse d'ascension du magma sur la cinétique de la nucléation. Avant de rentrer dans le vif du sujet, je fais le point dans ce chapitre sur deux thèmes qui jouent un rôle central dans cette étude - la vitesse d'ascension des magmas et les textures des ponces naturelles - puis je présente de manière synthétique les travaux expérimentaux récents sur la nucléation des bulles dans les magmas rhyolitiques.

I.1) VITESSE D'ASCENSION DES MAGMAS

Comme je l'ai mentionné précédemment, la dynamique d'ascension des magmas est intimement liée au comportement de la phase volatile initialement dissoute dans le liquide silicaté. La capacité de cette phase à s'exsoler plus ou moins facilement du magma va conditionner le style et l'intensité des éruptions en surface. D'autres paramètres vont également influencer sur la vitesse d'ascension, comme la profondeur et la pression au niveau de la chambre magmatique, les propriétés physiques du magma (par exemple, la viscosité qui

dépend elle-même de la teneur en volatils), le diamètre du conduit (Rutherford et Gardner, 2000). Différentes méthodes chimiques ou physiques permettent d'estimer la vitesse moyenne du magma de la chambre magmatique jusqu'à son arrivée en surface. D'un point de vue chimique, le magma stocké en profondeur évolue par cristallisation fractionnée en refroidissant sur des échelles de temps qui peuvent être importantes. En revanche, il évolue sur une période beaucoup plus courte lors de sa remontée dans le conduit éruptif : c'est cette échelle de temps relativement courte qui nous intéresse ici. L'étude des roches émises en surface peut nous renseigner sur la cinétique d'ascension. La cristallisation de microlites, induite par la décompression et le dégazage du magma, permet d'estimer la vitesse d'ascension si la discrimination est faite entre les minéraux hérités de la chambre et ceux apparus dans le conduit (Martel et Schmidt, 2003 ; Raddadi Ali, 2005 ; Martel et al., 2006). De même, les zonations chimiques sur la bordure des phénocristaux peuvent être utilisées pour estimer l'échelle de temps de l'ascension magmatique. On peut aussi faire appel à des méthodes physiques pour calculer la vitesse moyenne d'ascension, en s'appuyant sur la sismicité classiquement associée aux manifestations volcaniques, sur la mesure des flux de masse de produits éruptifs émis en surface, ou encore sur la taille des xénolithes mantelliques remontés par les magmas (dans le cas des basaltes).

Les résultats de ces différentes approches indiquent des vitesses d'ascension pour les magmas riches en silice qui évoluent avec le dynamisme éruptif. Les éruptions extrusives ont des vitesses moyennes comprises entre 0.001 et 0.015 m.s^{-1} et les éruptions explosives entre 0.2 et 2 m.s^{-1} (Rutherford et Gardner, 2000). Ces résultats montrent clairement que, les éruptions explosives ont des vitesses d'ascension magmatique bien supérieures à celles estimées dans le cas des éruptions extrusives, d'où des échelles de temps beaucoup plus courtes pour la vésiculation du magma. Dans le cas d'une ascension lente, un magma riche en volatils peut arriver en surface sous une forme pratiquement totalement dégazée ; au contraire, dans le cas d'une ascension rapide, le magma sera encore très riche en volatils dissous à son arrivée en surface et donc dans un état de forte explosivité.

Les vitesses données ci-dessus sont des valeurs moyennées sur la hauteur du conduit. Dans le cas des éruptions extrusives, la vitesse d'ascension varie très peu durant le trajet de la chambre vers la surface. En revanche, cette vitesse évolue fortement dans le cas des éruptions explosives : le magma monte d'abord lentement à la sortie de la chambre magmatique ($< 0.001 \text{ m.s}^{-1}$), puis il accélère pour atteindre des vitesses supérieures à 40 m.s^{-1} au point de fragmentation et des vitesses supersoniques en surface au niveau de l'évent (Massol et

Koyaguchi, 2005 ; Mastin, 2005). Cette évolution complexe de la vitesse d'ascension induit toute une succession de processus qui laissent leurs empreintes dans les textures des roches émises en surface. Une bonne connaissance du processus d'exsolution, basée sur l'expérimentation et la théorie, doit permettre de déchiffrer les textures naturelles et de remonter à la dynamique du magma de la chambre à la surface, ouvrant ainsi la voie à des applications en vélocimétrie des magmas.

I.2) LES PONCES SILICEUSES

Les ponces naturelles sont des objets géologiques assez uniques et très intéressants par leur origine. Ces roches sont pratiquement les seules à avoir une masse volumique inférieure à celle de l'eau (1000 kg.m^{-3}). Elles sont produites dans une très large gamme de compositions allant du basalte à la rhyolite, mais sont beaucoup plus répandues dans les systèmes riches en silice. Elles sont généralement associées aux grandes éruptions cataclysmiques (éruption minoenne de Santorin, Grèce ; éruption du Taupo, Nouvelle Zélande, ou encore éruption de la grande nappe de ponce du Mont Dore, France). Ces produits éruptifs sont donc souvent liés à des éruptions majeures dans l'histoire d'un volcan impliquant des volumes de magma très importants (plusieurs dizaine de km^3) émis en un temps relativement court (quelques jours-semaines).

Afin de pouvoir déchiffrer l'histoire magmatique qui est enregistrée dans la texture des ponces, il faut en premier lieu quantifier de façon précise l'ensemble des paramètres texturaux : la vésicularité qui correspond au volume de bulles divisé par le volume total de l'échantillon, la distribution de taille des bulles, la densité numérique de bulles (qui matérialise le nombre de bulles par unité de volume), la forme des bulles et leur connectivité, etc. Au cours de mes travaux, je me suis intéressé plus particulièrement aux variations de la vésicularité, de la taille et de la densité numérique des bulles.

I.2.1) VESICULARITE

Les vésicularités mesurées dans les ponces sont généralement comprises entre 70 et 80 % (toutes les valeurs de vésicularité sont exprimées en pourcentage volumique), avec une faible dispersion pour les échantillons d'une même éruption (Tableau I-1 ; Houghton et Wilson, 1989 ; Cashman et Mangan, 1994 ; Thomas et al., 1994 ; Klug et al., 2002). Plus rarement, elles sont inférieures à 70 % ou supérieures à 80 % et peuvent même dépasser 95 %.

Dans le cas des compositions riches en silice, on admet souvent que les textures et les vésicularités observées dans les ponces matérialisent l'état du magma au moment de la fragmentation (Whitam et Sparks, 1986 ; Toramaru, 1990 ; Klug et Cashman, 1994 ; Thomas et al., 1994 ; Polacci et al., 2001 ; Formenti, 2002 ; Klug et al., 2002 ; Orsi et al., 2002).

Eruptions majeures	Vésicularité (% vol)
Bishop	71 ± 4
Hatepe	73 ± 5
Taupo	74 ± 5
Santorin	78 ± 4
Pinatubo	81 ± 2
Mazama	81 ± 3
St Helens	79 ± 6

Tableau I-1. Vésicularité (moyenne et écart-type) mesurée dans les ponces de différentes éruptions paroxysmales. Sources des données : Thomas et al., 1994 (Bishop, Hatepe, Taupo, Santorin) ; Polacci et al., 2001 (Pinatubo) ; Klug et al., 2002 (Mount Mazama) ; Klug et Cashman, 1994 (Mt St Helens).

I.2.2) TAILLE MOYENNE ET DISTRIBUTION DE TAILLE DES BULLES

Les distributions de taille de bulles mesurées dans les ponces siliceuses sont généralement polymodales. Sur un diagramme de fréquences du nombre de bulles en fonction de la taille, on observe plusieurs pics plus ou moins bien individualisés. Witham et Sparks (1982) ont déterminé trois populations de bulles, interprétées comme autant d'épisodes de vésiculation. De même Klug et Cashman (2002) ont mis en évidence dans leurs échantillons du Mont Mazama (Crater Lake, Oregon) des distributions de taille de bulles bimodales (Figure I-1) : une population de bulles peu nombreuses et de grande taille ($n_{3D} \approx 10 \text{ mm}^{-3}$, diamètre moyen compris entre 0.3 et 4 mm selon les échantillons ; la définition exacte de la densité numérique de bulles, n_{3D} , est donnée plus loin) coexiste avec une multitude de bulles minuscules ($n_{3D} \approx 10^7 \text{ mm}^{-3}$, diamètre moyen de 20 à 30 μm). Des distributions semblables ont été décrites dans les échantillons de l'éruption de 1980 du Mont Saint Helens (Klug et Cashman, 1994) et dans des échantillons provenant d'autres éruptions. Certaines ponces de Soufrière Hills (Montserrat) montrent également ces caractéristiques (Formenti et Druitt, 2003). Dans ce type de textures, la population de grosses bulles est interprétée, soit en termes

de coalescence post-fragmentation (Orsi et al., 1992), soit comme le résultat d'une phase de nucléation précoce dans la chambre magmatique (Sparks et Brazier, 1982 ; Whitham et Sparks, 1986). La population de bulles minuscules correspondrait à un événement de nucléation se produisant pendant l'éruption, avant ou après la phase de fragmentation (Sparks, 1994 ; Formenti et Druitt, 2003).

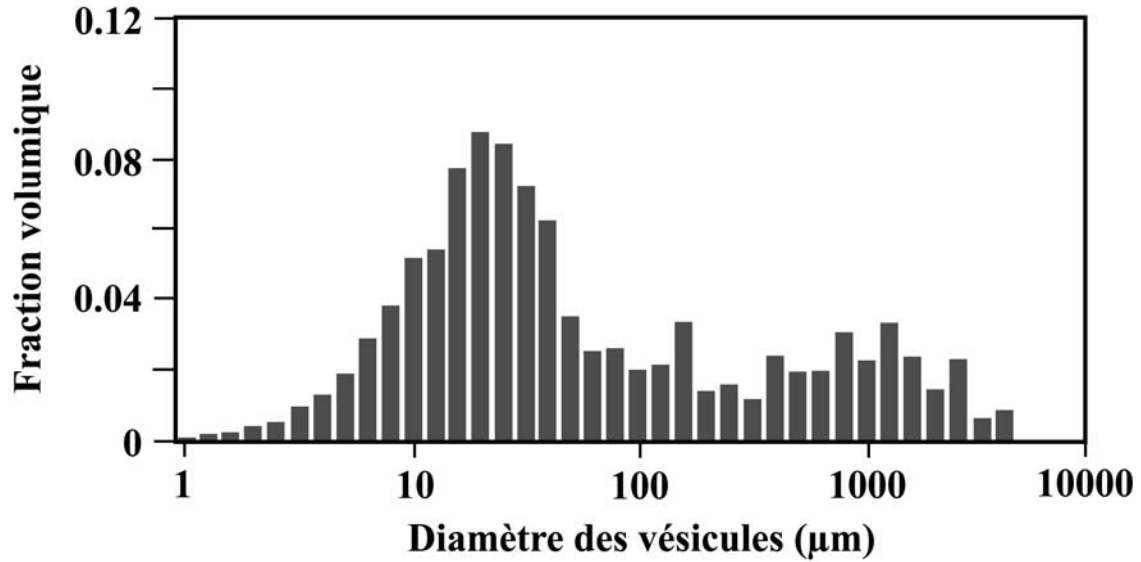


Figure I-1. Distribution de taille des bulles dans une ponce de l'éruption paroxysmale du Mont Mazama (Crater Lake), Oregon (Klug et Cashman, 2002). Notez que la distribution n'est pas exprimée en densité numérique de bulles mais en fraction volumique en fonction de la classe de taille.

I.2.3) DENSITE NUMERIQUE DE BULLES

La densité numérique de bulles est une mesure quantitative du nombre de bulles par unité de volume. L'expression la plus naturelle consiste à rapporter le nombre de bulles au volume total de l'échantillon. Dans les études de nucléation, on préfère rapporter le nombre de bulles au volume total de liquide : le paramètre ainsi calculé matérialise directement le nombre de bulles nucléées par unité de volume de liquide et ne diminue pas si la vésicularité augmente (à condition que le nombre de bulles soit constant et que les variations de volume du liquide au cours de la vésiculation soient négligeables). Pour un système de volume total V contenant N bulles, la densité numérique de bulles, n_{3D} , est donnée par la relation :

$$n_{3D} = \frac{N}{V(1-v)}$$

où v est la vésicularité du système.

Les ponces naturelles ont des densités numériques de bulles qui varient de 10^2 à 10^7 mm^{-3} (Whitham et Sparks, 1986 ; Toramaru, 1990 ; Klug et Cashman, 1994 ; Klug et al., 2002 ; Orsi et al., 2002) ; comme dans le cas des distributions de taille bimodales évoquées ci-dessus, la très grande majorité de ces 10^2 à 10^7 bulles par mm^3 correspond à des classes de petite taille, les bulles de grande taille étant numériquement très minoritaires.

I.3) LE POINT SUR LA NUCLEATION DES BULLES DANS LES MAGMAS

Dans cette section, je vais faire le point sur les études expérimentales qui ont été consacrées au problème de la nucléation des bulles dans les magmas acides. Ces études se placent dans le contexte de l'ascension d'un magma dans un conduit volcanique : c'est donc la décompression du magma qui est à l'origine de la sursaturation en volatils et de la nucléation des bulles. La simulation expérimentale de la décompression des magmas hydratés est une approche relativement nouvelle qui a pris son essor il y a une quinzaine d'années avec des travaux dans les systèmes rhyolitiques et dacitiques (Hurwitz et Navon, 1994 ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 1999, 2002, 2004 ; Mangan et Sisson, 2000 ; Mangan et al., 2004 ; Gardner et al., 1999, 2004).

Pour commencer, je considère le cas d'un magma initialement sous-saturé en eau en cours d'ascension dans un conduit (on néglige les composants volatils autres que l'eau). Dans le "cas d'école" d'un dégazage à l'équilibre, la nucléation des bulles se produit au moment où le magma franchit sa pression de saturation en eau ; ensuite, les processus de nucléation et de croissance des bulles sont supposés avoir des cinétiques suffisamment rapides pour que, à chaque profondeur, la vésicularité soit égale à la valeur d'équilibre (cf. la courbe "Dégazage à l'équilibre" de la Figure I-2). Dans ce cas de figure, les seules expériences véritablement nécessaires seraient des mesures de solubilité des volatils dans les magmas en fonction de la pression, couplées à des mesures des propriétés P - V - T des liquides silicatés et des gaz concernés. Cependant, l'évolution de la vésicularité dans les systèmes naturels peut s'éloigner très fortement de celle établie dans l'hypothèse d'un dégazage à l'équilibre pour des raisons liées aux cinétiques de nucléation et de croissance des bulles, en particulier dans le cas des systèmes riches en SiO_2 . Il y a, entre autres, deux paramètres directement liés au processus de nucléation qui vont jouer un rôle primordial dans l'évolution du degré de sursaturation en volatils du magma (Figure I-2) :

(1) La pression de sursaturation en volatils, ΔP_N , requise pour la nucléation des bulles. La nucléation des bulles ne se produit jamais exactement à la pression de saturation en eau : en

effet, à cause de l'excès d'énergie associé à la création des interfaces liquide-bulle, la nucléation ne peut se déclencher qu'une fois un certain degré de sursaturation atteint, donc à une pression toujours inférieure à la pression de saturation. Le paramètre ΔP_N est égal à la différence entre la pression de saturation en eau et la pression à laquelle les premières bulles se forment dans le magma ; ΔP_N peut dépasser 100 ou 200 MPa dans le cas des compositions rhyolitiques (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002, 2004).

(2) La densité numérique de bulles, n_{3D} . Ce paramètre joue un rôle critique parce qu'il définit la distance caractéristique de diffusion des molécules d'eau vers les bulles : plus n_{3D} est grand et plus la distance moyenne entre bulles voisines est petite. Nous pouvons opposer deux cas extrêmes (Figure I-2) : si n_{3D} est grand, la vésicularité augmente rapidement par croissance diffusive des bulles et se rapproche de la valeur d'équilibre ; si n_{3D} est petit, la vésicularité reste très faible par rapport à sa valeur d'équilibre, et le degré de sursaturation en volatils dans la phase liquide continue d'augmenter avec l'ascension et la décompression du magma.

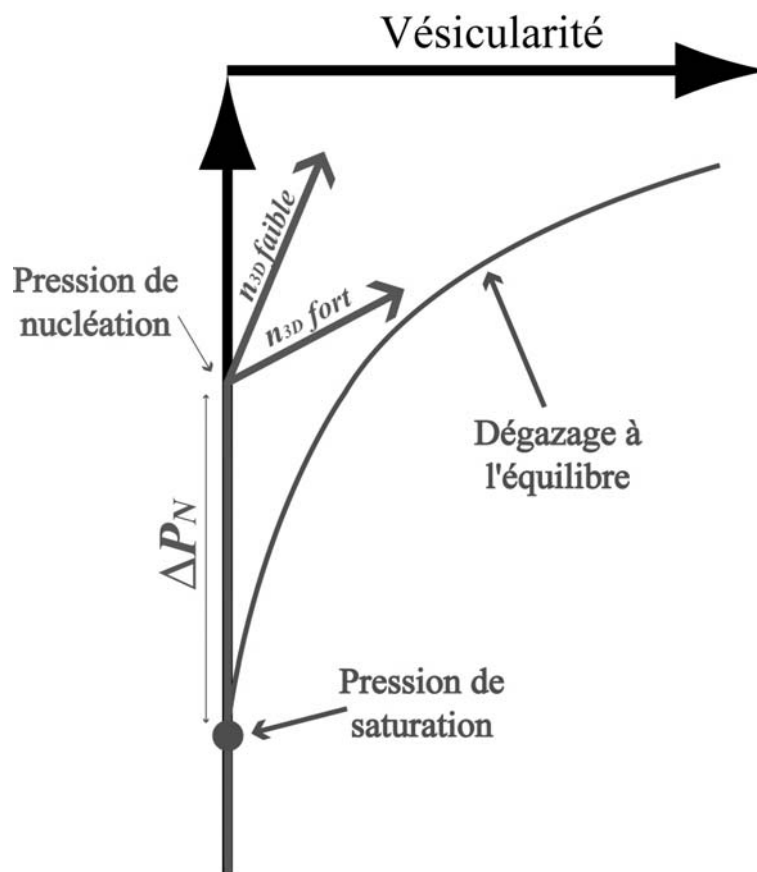


Figure I-2. Schéma illustrant l'ascension et la vésiculation d'un magma avec deux cas de figure : (i) dégazage à l'équilibre ; et (ii) dégazage hors d'équilibre avec un retard à la nucléation matérialisé par le paramètre ΔP_N , puis une évolution de la vésicularité conditionnée par la densité numérique de bulles n_{3D} .

A l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle capable de prévoir avec précision les paramètres ΔP_N et n_{3D} , d'où le recours à l'expérimentation. Je présente dans ce qui suit les résultats majeurs acquis sur la nucléation des bulles grâce à l'expérimentation, ainsi que les limites des connaissances.

I.3.1) NUCLEATION HOMOGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H₂O

Lorsque les bulles se forment au sein du liquide loin de toutes formes d'hétérogénéité (cristaux, parois du conteneur expérimental), la nucléation est dite homogène. L'étude de la nucléation homogène requiert un magma de départ ayant subi un traitement dans des conditions de pression et température permettant la fusion totale de l'échantillon et sa saturation en eau. Typiquement les verres utilisés par les expérimentateurs ont été des obsidiennes rhyolitiques hydratées à des pressions comprises entre 150 et 250 MPa, et des températures le plus souvent supérieures à 800 °C. Ces conditions correspondent bien à celles observées dans les chambres magmatiques superficielles sous les édifices volcaniques. Le principe expérimental consiste à soumettre le magma de départ à une décompression isotherme qui simule son ascension dans un conduit volcanique ; une fois la pression visée atteinte, l'échantillon est trempé puis ses caractéristiques chimiques et texturales sont analysées. Dans le cas du système rhyolite-H₂O, les études expérimentales ont montré que la nucléation homogène requiert de très forts degrés de sursaturation en eau : par exemple, $\Delta P_N = 150$ MPa pour des verres de départ saturés en eau à 240 MPa-800°C (7 % pds H₂O ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). L'implication de tels résultats est évidemment l'apparition tardive des bulles, à faible profondeur dans le conduit, ce qui diminue la durée de la phase de vésiculation et augmente le pouvoir explosif du magma.

Les valeurs de ΔP_N mesurées expérimentalement ont été utilisées pour calculer la valeur de la tension de surface rhyolite-eau en appliquant la théorie classique de la nucléation. Plusieurs estimations expérimentales ont été effectuées et situent la tension de surface dans une gamme allant de 0.073 à 0.110 N.m⁻¹ pour des conditions de saturation de 150-250 MPa et 800-900°C, et des teneurs en eau comprises entre 5 et 8 % pds (Mangan et Sisson, 2000, 2005 ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004).

Deux résultats importants ont été mis en évidence par Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004), dans une étude consacrée à l'effet du taux de décompression sur la cinétique de nucléation homogène :

(1) La pression de nucléation - donc le degré de sursaturation requis pour la nucléation des bulles d'eau - est très peu dépendante du taux de décompression : pour des taux variant de 27.8 kPa/s à 1000kPa/s, la pression de nucléation varie de moins de 5 MPa.

(2) La densité numérique de bulles montre systématiquement une évolution en deux étapes caractérisée par une augmentation très rapide du nombre de bulles, juste sous la pression de nucléation, suivie d'un arrêt ou d'un ralentissement brutal de la nucléation qui se manifeste par une stabilisation de n_{3D} . La valeur stationnaire de n_{3D} atteinte dans cette seconde phase augmente de manière très importante avec le taux de décompression : de 7 mm^{-3} pour un taux de décompression égal à 27.8 kPa/s à $6 \cdot 10^3 \text{ mm}^{-3}$ pour un taux de 1000 kPa/s.

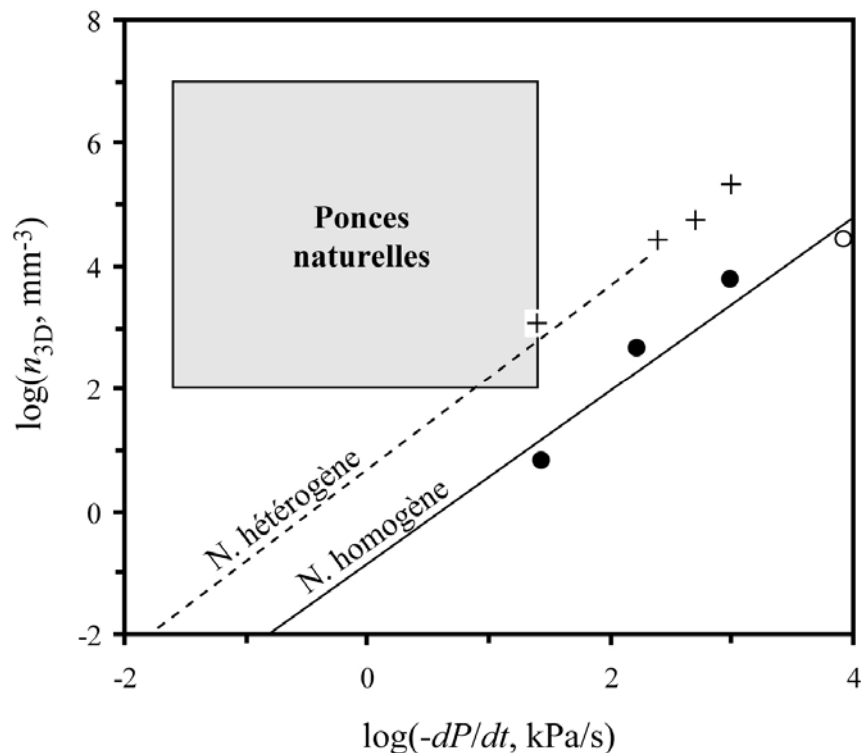


Figure I-3. Evolution de la densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression (d'après Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). Sources des données : Mangan et Sisson, 2000 (cercle vide) et Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004 (cercles pleins) pour le cas de la nucléation homogène ; Gardner et al., 1999 (croix) pour le cas de la nucléation hétérogène. Les droites en trait continu (nucléation homogène) ou en tiretés (nucléation hétérogène) sont les droites de régression des données. La "boîte" grise correspond au domaine des ponces naturelles riches en silice.

La corrélation entre n_{3D} et le taux de décompression est illustrée dans la Figure I-3. Cette très bonne corrélation suggère que la densité numérique de bulles dans les ponces naturelles pourrait être un marqueur de la vitesse d'ascension du magma. Cependant, si l'on extrapole les densités mesurées dans les échantillons expérimentaux aux taux de décompression naturels des magmas rhyolitiques (0.025 à 25 kPa/s ; Rutherford et Gardner, 2000), on obtient des valeurs inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux densités mesurées dans les ponces naturelles. L'un des objectifs de mon travail est d'expliquer ce désaccord entre l'expérimentation et les observations naturelles, et d'identifier les conditions permettant d'atteindre des densités numériques de bulles aussi élevées que dans la nature.

I.3.2) NUCLEATION HETEROGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITIQUE

La nucléation est dite hétérogène lorsque les bulles se forment sur des substrats solides comme des faces cristallines ou les parois du conteneur expérimental. Pour un système donné, la nucléation hétérogène est toujours plus facile que la nucléation homogène : dans le contexte de l'ascension des magmas, cela veut dire qu'elle se produira à une pression plus élevée que la nucléation homogène, donc pour une pression de sursaturation ΔP_N inférieure à celle requise en l'absence de cristaux. Dans le système rhyolitique, les principales phases cristallines concernées sont les oxydes de fer (titano-magnétite, plus rarement hématite), la biotite, l'amphibole, l'orthopyroxène, le clinopyroxène, le plagioclase, le feldspath alcalin et le quartz (par ex., Naney, 1983).

Les travaux menés dans le système rhyolite-magnétite-H₂O montrent une diminution très significative de ΔP_N : en présence de magnétite, la nucléation des bulles interviendrait de 5 à 25 MPa seulement en dessous de la pression de saturation (Hurwitz et Navon, 1994 ; Mangan et al., 2004 ; Gardner et al., 1999, 2004). Pour des échantillons saturés en eau à 150 MPa et contenant de l'hématite, Gardner et al. (2004) ont mesuré une valeur de ΔP_N égale à 60-70 MPa, et donc intermédiaire entre le cas de la nucléation hétérogène sur magnétite et le cas de la nucléation homogène. Cependant, toutes les phases cristallines ne facilitent pas la nucléation des bulles de façon aussi marquée : par exemple, les cristaux de plagioclase ne constituent pas des sites particulièrement favorables à la nucléation des bulles (Hurwitz et Navon, 1994).

Taux de décompression (kPa/s)	n_{3D} (mm⁻³)
Nucléation homogène (M-B&L 2004)	
1000	5800
167	470
27.8	6.8
Nucléation homogène (M&S 2000)	
8500	27500
25	970
Nucléation hétérogène (G et al. 1999)	
1000	211457
500	54233
250	27033
25	1250
Nucléation hétérogène (G&D 2004 ; G 2007) Décomp. "instantanée"	≈ 100000
Nucléation hétérogène (H&N 1994) Décomp. "instantanée"	1000-100000
Nucléation homogène (M&S 2005)	
2180	292
2700	180
Nucléation hétérogène (M&S 2005)	
1860	385

Tableau I-2. Densités numériques de bulles mesurées dans les expériences de nucléation homogène ou hétérogène en fonction du taux de décompression. Toutes les études portent sur des compositions rhyolitiques, sauf celle de Mangan et Sisson (2005) qui porte sur une composition dacitique. Sources des données : H&N, Hurwitz et Navon, 1994 ; G et al., Gardner et al., 1999 ; G&D, Gardner et Denis, 2004 ; G, Gardner, 2007 ; M-B&L, Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004 ; M&S, Mangan et Sisson, 2000, 2005.

En s'appuyant sur une revue de la littérature, Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) ont montré qu'on retrouvait dans le cas de la nucléation hétérogène une bonne corrélation entre la densité numérique de bulles et le taux de décompression expérimental, $-dP/dt$: n_{3D} augmente de manière très importante avec $-dP/dt$ (Figure I-3 ; Tableau I-2). Cependant, pour un taux donné, la valeur de n_{3D} en nucléation hétérogène est supérieure de ≈ 2 ordres de grandeur à celle mesurée dans le cas de la nucléation homogène. Pour un taux de décompression constant, la densité numérique de bulles pourrait aussi augmenter avec la densité numérique de cristaux selon Gardner et Denis (2004).

A l'heure actuelle, les données expérimentales disponibles sont trop fragmentaires pour proposer un modèle général de la nucléation hétérogène des bulles dans les magmas. En particulier, on ne sait pas comment évolue la densité numérique de bulles au cours de la décompression et surtout, on ignore encore quels sont les principaux paramètres qui contrôlent cette densité : le taux de décompression, les coefficients de diffusion des espèces volatiles, les tensions de surface, le nombre de cristaux par unité de volume, etc. Ce manque de contraintes expérimentales et de compréhension du phénomène de la nucléation hétérogène des bulles est la principale motivation de mes travaux dans les systèmes rhyolite-hématite-H₂O et rhyolite-magnétite-H₂O.

I.3.3) NUCLEATION HOMOGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H₂O-CO₂

L'effet du CO₂ sur la nucléation homogène des bulles dans les liquides rhyolitiques a fait l'objet de quelques travaux dans les études de Mangan et Sisson (2000) et Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002). Les résultats préliminaires qui se dégagent de ces travaux sont : (i) des valeurs de ΔP_N élevées comme dans le cas de la nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O, voire encore plus élevées (≈ 300 MPa pour une composition rhyolitique à 4.6 % pds H₂O et 1100 ppm de CO₂ ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002) ; (ii) des densités numériques de bulles extrêmement fortes, qui peuvent dépasser le million de bulles par mm³ de verre.

I.3.4) AUTRES SYSTEMES ETUDIES

Les données publiées sur les systèmes autres que le système rhyolitique sont assez peu nombreuses. Cependant, deux études sur le système dacitique semblent montrer un comportement du dégazage complètement différent de celui des liquides rhyolitiques. La nucléation homogène des bulles dans le système dacite-H₂O hydraté à 200 MPa et à des températures de 1000 ou 1055°C se produit pour des pressions de sursaturation ΔP_N égales à 60 ou 80 MPa, respectivement (Mangan et Sisson, 2004). En présence de titano-magnétite, à une température de 950°C, la valeur de ΔP_N est réduite à 35 MPa. Ces résultats impliquent que les tensions de surface liquide-gaz dans le système dacite-H₂O — 0,073 et 0.042 N.m⁻¹, selon la température (Mangan et Sisson, 2004, 2005) — sont beaucoup plus faibles que dans le système rhyolite-H₂O.

Pour des taux de décompression similaires à ceux expérimentés dans les autres systèmes, un liquide dacitique hydraté à 200 MPa et entre 950 et 1055°C produit des densités numériques de bulles de l'ordre de 200 mm^{-3} en l'absence de cristaux, et de 400 mm^{-3} en présence de titano-magnétite. Ces densités sont 10 à 100 fois plus faibles que celles mesurées dans le système rhyolitique.

Enfin, une étude récente sur la nucléation des bulles dans le système phonolite-H₂O (Marziano et al., 2007), hydraté à 200 MPa et 1050 °C, montrent un ΔP_N requis pour la nucléation homogène d'environ 100 MPa pour un taux de décompression de ≈ 1.7 et 4.8 MPa/s. Ce résultat semble indiquer que le déclenchement de la nucléation peut être également retardé dans des compositions moins riche en silice ($\approx 57.15 \text{ \% pds SiO}_2$).

I.3.5) SYNTHÈSE DES RESULTATS

Tous ces résultats sont très importants dans l'optique d'une meilleure compréhension des mécanismes d'exsolution des volatils et de la modélisation de la dynamique des éruptions volcaniques explosives. Cependant, on note des divergences importantes entre les échantillons expérimentaux et les ponces naturelles : d'une part, si l'on extrapole les données expérimentales aux vitesses d'ascension naturelles, on obtient des densités numériques de bulles inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux densités mesurées dans les ponces (Figure I-3) ; d'autre part, les ponces naturelles montrent des distributions de taille de bulles bimodales, voire trimodales, alors que les échantillons expérimentaux ont des distributions unimodales. Ces divergences, couplées au fait que les données expérimentales ne couvrent que très partiellement la gamme des systèmes naturels, font que l'on n'est pas encore en mesure de construire un modèle robuste et général de la nucléation des bulles dans les liquides magmatiques.

I.4) OBJECTIFS EXPERIMENTAUX

Concentré sur la problématique générale de la nucléation des bulles dans les liquides magmatiques, j'ai entrepris de travailler sur deux aspects importants du phénomène :

(1) *L'effet des cristaux sur la cinétique de nucléation des bulles.* J'ai réalisé des expériences de décompression dans les systèmes rhyolite-hématite-H₂O et rhyolite-magnétite-H₂O pour mesurer la pression de nucléation et l'évolution de la densité numérique de bulles avec la

pression. J'ai fait des séries avec différents taux de décompression pour quantifier l'effet de la vitesse d'ascension du magma sur les paramètres de la nucléation. J'ai aussi étudié l'effet de la densité numérique de cristaux d'oxydes de fer dans le verre de départ sur le nombre de bulles par unité de volume.

(2) *L'effet du dioxyde de carbone sur la nucléation homogène des bulles dans un magma rhyolitique hydraté.* J'ai étudié la cinétique de nucléation des bulles dans un liquide rhyolitique saturé en volatils à 250 MPa-800°C et contenant 5.2 % pds H₂O et \approx 600 ppm CO₂. J'ai fait plusieurs séries avec différents taux de décompression pour mesurer l'effet de ce paramètre sur la densité numérique de bulles. En raison de difficultés expérimentales et de manque de temps, je n'ai pas pu évaluer l'effet de la teneur en CO₂ du verre de départ (à conditions *P-T* de saturation constantes) sur la pression de nucléation des bulles et sur le nombre de bulles.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

II.1) PRINCIPE DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE

Les expériences de décompression que nous avons réalisées, ont pour objectif de reproduire en laboratoire les processus (vésiculation, cristallisation, etc.) qui se déroulent dans un petit volume de magma rhyolitique lorsqu'il remonte d'une chambre magmatique vers l'édifice volcanique en surface. De manière schématique, notre approche se décompose en trois étapes :

- (1) La synthèse d'échantillons de départ représentatifs du magma dans son état initial, c'est-à-dire, lorsqu'il réside dans une chambre plus ou moins profonde. En pratique, il s'agit de préparer des cylindres homogènes de rhyolite, soit purement vitreux soit partiellement cristallisés, contenant des teneurs élevées en volatils : typiquement 5-6 % pds H₂O, éventuellement du CO₂. Les échantillons de départ sont préparés à partir de cylindres d'obsidienne par saturation en volatils à haute pression-haute température en autoclave.
- (2) La simulation de l'ascension du magma dans un conduit volcanique par des expériences de décompression en autoclave à chauffage externe, sous des conditions de pression (*P*) et température (*T*) similaires aux conditions naturelles. Comme on ne dispose pas de technique d'observation in situ, on doit réaliser une série d'expériences trempées à différentes valeurs de la pression pour caractériser l'évolution du magma au cours de la décompression.
- (3) L'étape analytique au cours de laquelle on utilise une batterie d'instruments (microscope électronique à balayage, microspectromètre FTIR, etc.) pour caractériser l'état physico-chimique du magma (vésicularité, teneur en eau, etc.).

Dans ce chapitre nous présentons les matériaux de départ utilisés pour notre étude et discutons la pertinence des choix effectués en fonction des buts visés. Ensuite, nous décrivons les différents protocoles de préparation des charges en abordant notamment la fabrication des capsules, le choix des métaux précieux, les montages expérimentaux et le contrôle des paramètres intensifs (pression, température et conditions d'oxydo-réduction). Les appareils ayant servi à la réalisation des expériences sont décrits, l'accent étant mis sur la particularité du dispositif de décompression programmée, élaboré au Laboratoire Magmas et Volcans qui permet de simuler en laboratoire l'ascension des magmas. Enfin, les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de nos charges expérimentales et des tampons utilisés au cours de ces travaux sont présentées avec leur principe de fonctionnement et les conditions analytiques établies. Les précisions et les erreurs des mesures pour l'étude de nos échantillons sont détaillées après une discussion sur le traitement des données.

II.2) MATERIAUX DE DEPART : LES OBSIDIENNES DE GÜNEY DAG ET ATHO

Cette étude étant inscrite dans la continuité des travaux déjà menés sur le thème de la nucléation des bulles dans les magmas acides, notre but est de travailler sur des systèmes plus complexes tout en pouvant intégrer et comparer nos résultats à ceux déjà acquis dans le domaine.

Les matériaux de départ utilisés au cours de ces travaux ont donc été des obsidiennes rhyolitiques naturelles provenant de deux complexes volcaniques différents : le dôme rhyolitique de Güney Dag (Turquie) et une coulée du système volcanique du Krafla (Islande). L'utilisation de roches naturelles plutôt que des mélanges d'oxydes ou encore l'utilisation de verres synthétiques est un choix délibéré pour se rapprocher le plus possible du système original.

La première composition d'obsidienne a également déjà été utilisée comme matériau de départ lors de précédentes études (Mourtada-Bonnefoi, 1998 ; Mourtada et Laporte, 1999, 2002 et 2004) et peut donc servir de base de comparaison pour les nouveaux résultats acquis au cours de notre étude. L'obsidienne provenant d'Islande a été choisie pour ses caractéristiques chimiques particulières et notamment sa richesse en fer (~3,66 % pds de Fe_2O_3). Ce choix est discuté un peu plus loin dans le chapitre.

II.2.1) L'OBSIDIENNE DE GÜNEY DAG, TURQUIE.

L'obsidienne provient du dôme rhyolitique de Güney Dag mis en place dans le cratère d'un maar. Ce volcan s'inscrit dans le complexe volcanique d'Acigöl d'âge quaternaire qui est

lui même localisé sur le plancher d'une caldera d'environ 60 km² (Figure II-1, II-2 ; Druitt et al., 1995). Le complexe d'Acigöl se situe dans les Cappadocies en Anatolie centrale (Turquie).

Les produits de l'éruption de Güney Dag sont essentiellement des dépôts de maar composés de retombées de cendres et de ponces ainsi que d'éléments juveniles denses représentés par les morceaux d'obsidienne. L'éruption s'est conclue par la mise en place d'un dôme rhyolitique. Il existe une évolution progressive entre un pôle ponceux et un pôle de type obsidienne avec la présence d'échantillons associant des niveaux vésiculés et des niveaux denses et vitreux. L'obsidienne a été datée et indique un âge se situant entre 16 et 20 Ka (Bigazzi et al., 1993 ; Druitt et al., 1995). Les échantillons utilisés pour nos travaux proviennent des fragments prélevés dans l'anneau de tuf du maar de Güney Dag par F. Maciéjac et J-L Froger.

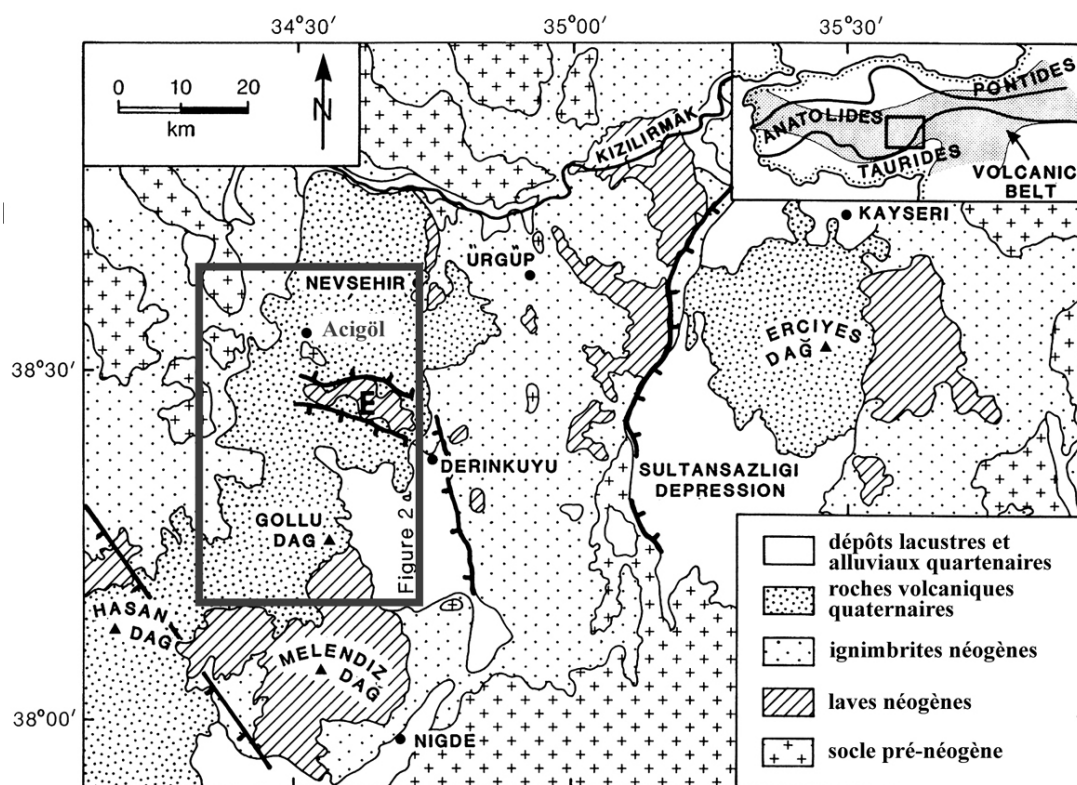


Figure II-1 : Carte géologique simplifiée de Turquie centrale (d'après Innocenti et al., 1982 et Druitt et al. 1995). L'échantillon provient du complexe volcanique d'Acigöl encadré en trait épais sur la carte.

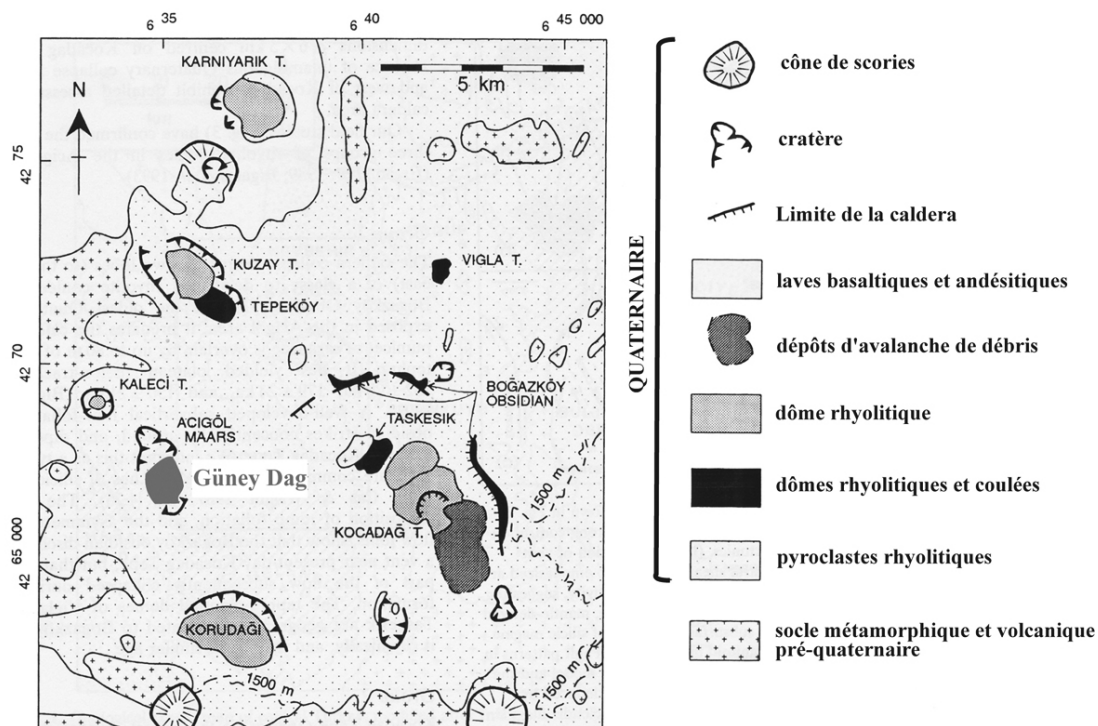


Figure II-2 : Carte géologique simplifiée du complexe volcanique d'Acigöl (D'après Batum, 1978 modifié par Druitt et al. 1995). Le dôme de Güney Dag est indiqué avec un fond blanc sur la carte.

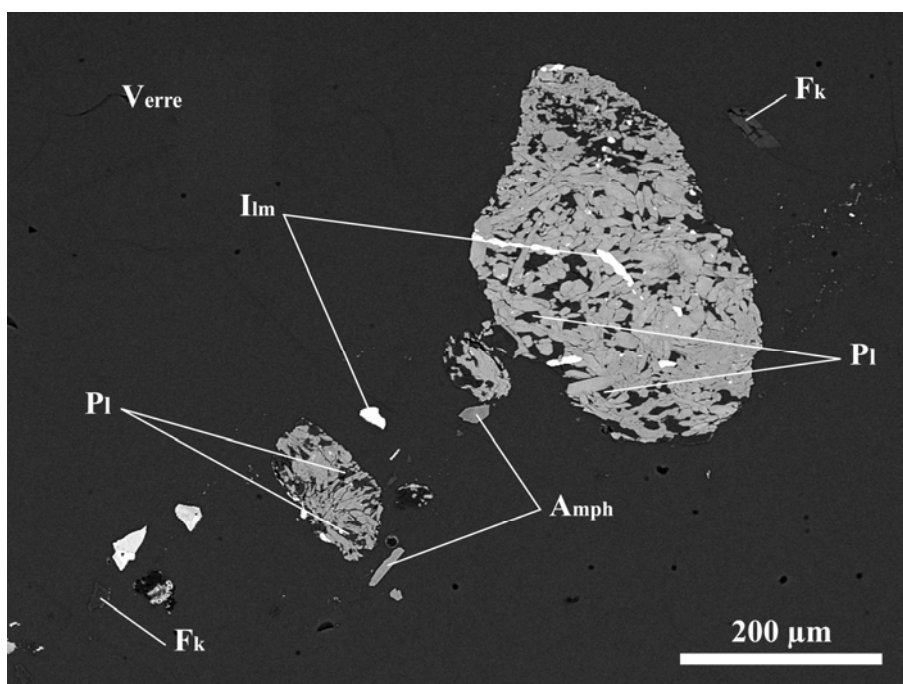


Figure II-3: Microphotographie prise au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une veine de microlites dans l'obsidienne de Güney Dag (Turquie). Les différentes phases ont été mise en évidence : le feldspath potassique (Fk), l'ilménite (Ilm), le plagioclase (Pl) et l'amphibole (Amph).

II.2.1.1) Description pétrologique

Cette obsidienne se présente sous la forme d'un verre de couleur noire avec une texture aphyrique. Les microlites ne représentent qu'une faible fraction volumique, avec un cortège constitué de feldspath potassique, plagioclase, amphibole, ilménite, magnétite, biotite et zircon. On observe également, de manière plus espacée, la présence de lits fins pluri-millimétriques plus riches en plagioclase (Figure II-3).

II.2.1.2) Composition chimique des éléments majeurs

La composition chimique de l'obsidienne de Güney Dag est reportée dans le tableau II-1 : il s'agit d'une composition de rhyolite très riche en silice (76.5 %), pauvre en fer (≈ 0.8 % Fe_2O_3), avec des concentrations élevées en alcalins (4.5 % Na_2O ; 4.2 % K_2O) et faibles en CaO (0.25 %).

Oxides	GD 2	ATHO
SiO_2	76,51	74,97 (0,44)
Al_2O_3	12,56	11,86 (0,57)
FeO	0,78	3,66 (0,11)
MgO	0,01	0,10 (0,03)
CaO	0,25	1,61 (0,17)
Na_2O	4,47	4,20 (0,20)
K_2O	4,24	2,54 (0,08)
TiO_2	0,03	0,24 (0,01)
MnO	0,07	0,10 (0,00)
P_2O_5	n.d.	0.03 (0.02)
Total	98.92	99.30 (1.13)

Tableau II-1 : Analyse des éléments majeurs et mineurs (pds% d'oxyde) par ICP de l'obsidienne de Güney Dag (Druitt et al., 1995) et de l'obsidienne ATHO (source Sigmarsson communication personnelle). Les valeurs de GD2 sont données avec une erreur relative située entre 0,5 et 2 %. Pour ATHO, les valeurs entre parenthèses sont un calcul des erreurs à 2σ sur une moyenne de 7 analyses ICP. Tout le fer est reporté sous forme de Fe_2O_3 .

II.2.1.3) Composition chimique des éléments volatils

Les concentrations en H₂O, CO₂, S, Cl et F dans l'obsidienne de Güney Dag sont données dans le tableau II-2 (voir la section « techniques analytiques » pour les procédures d'analyse). Les teneurs en volatils sont relativement élevées avec 1.39 % pds de H₂O et ≈ 200 ppm CO₂ ; la teneur en soufre est très faible (<20ppm) et les teneurs en Cl et F de l'ordre de 60-700 ppm. Les obsidiennes sont habituellement reconnues comme étant des magmas largement dégazés lors de leur arrivée en surface avec des teneurs en eau très inférieures à un pour-cent (Eichelberger et al., 1986 ; Macdonald et al., 1992). Les échantillons utilisés au cours de nos travaux ont été prélevés dans les dépôts du maar. Contrairement à l'obsidienne du dôme qui s'est mise en place en fin d'éruption, ces échantillons se sont déposés lors de la phase explosive de l'éruption (phréatomagmatique) : on suppose que des fragments de magma incomplètement dégazé ont été trempés en profondeur en préservant leur texture vitreuse, puis projetés en surface par l'éruption.

Volatils	GD2 ^a	GD2 ^b	ATHO ^b
H ₂ O	1,39	1,10	0,071
CO ₂	200	5	4
S	< 100	14	11
Cl	634	669	684
F	710	577	745

Tableau II-2 : Analyse de H₂O, CO₂, S, Cl et F dans les obsidiennes de Güney Dag et ATHO (% pds pour H₂O ; ppm pour CO₂, S, Cl et F).

^a Valeurs citées par Mourtada et Laporte (2002) :

H₂O estimée par perte au feu, CO₂ et S par coulométrie, Cl par colorimétrie et F par potentiométrie d'électrode spécifique.

^b Valeurs mesurées au cours de cette étude par FTIR pour H₂O et CO₂ et à la microsonde électronique pour le soufre, le chlore et le fluor.

II.2.2) L'OBSIDIENNE ATHO, ISLANDE.

L'obsidienne ATHO provient de la formation du Hrafninnuhryggur située dans le complexe volcanique du Krafla (K. Jonasson, 1994). Le Krafla se situe au Nord-Est de l'Islande et se positionne précisément sur la ride médio-océanique qui traverse le pays et plus particulièrement au niveau de la NIRZ (North Iceland Rift Zone ; Figure II-4). C'est une zone volcanique active avec de très nombreuses éruptions et un écartement important des plaques

tectoniques (dernière éruption de Krafla de 1975 à 1984). La roche utilisée au cours de nos travaux a été échantillonnée et gracieusement donnée par Olgeir Sigmarsson ; elle est issue d'un dôme allongé d'environ 2.5 km de long avec une orientation globalement Nord-Sud qui forme un volume d'environ 0.05 km³. L'ensemble s'est mis en place lors d'une éruption sous-glaciaire dans la partie Sud-Est de la caldera du Krafla lors la dernière glaciation quaternaire (Würm ~50000 ans).

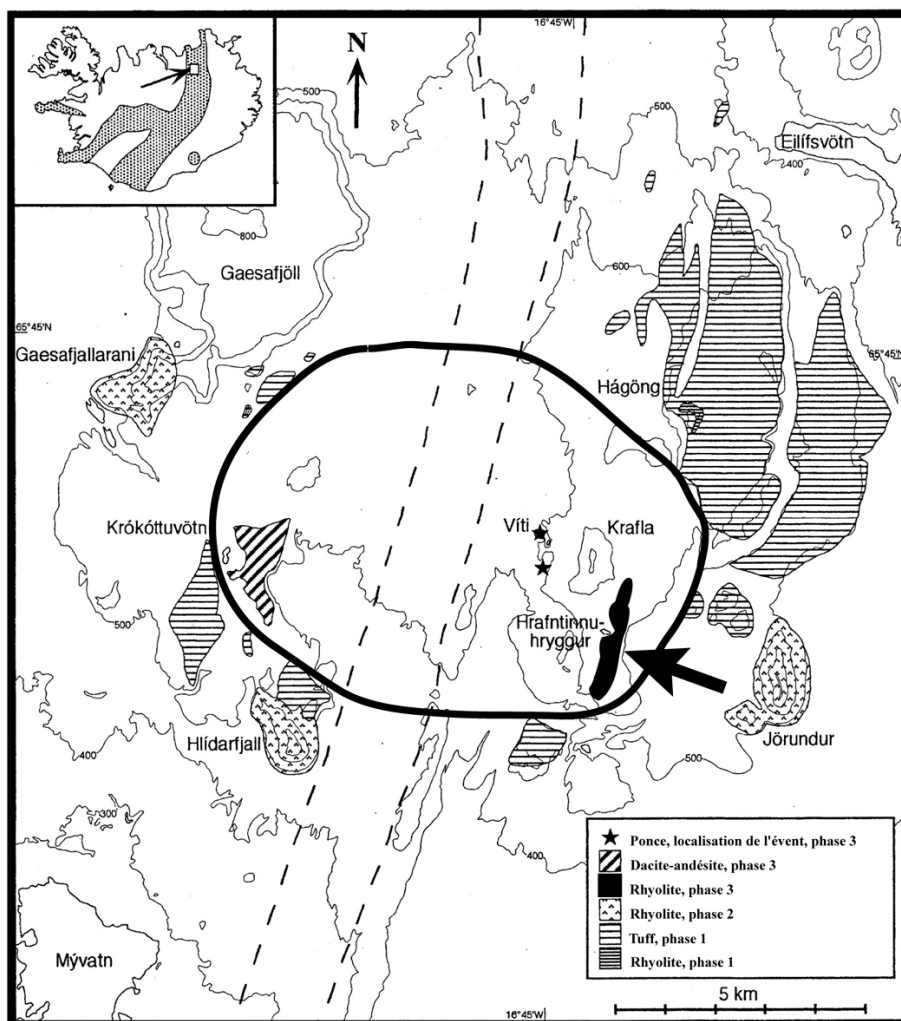


Figure II-4 : Carte géologique simplifiée du complexe volcanique du Krafla, Islande. (Jonasson, 1994 ; Saemundsson, 1991). L'ovale en trait épais délimite les contours de la caldera, l'obsidienne ATHO provient d'une coulée intra-caldérique tardive (indiquée par la flèche).

II.2.2.1) Description pétrologique

Cette obsidienne se présente sous la forme d'un verre de couleur noire et opaque avec une texture aphyrique. Les microlites ne représentent qu'une fraction volumique inférieure à 1% vol

et se répartissent globalement de façon homogène ; on observe cependant quelques lits dans lesquels la densité numérique de cristaux est plus importante et qui apparaissent donc plus sombres en lumière transmise. La taille moyenne des cristaux contenus dans la lave du Hrafninnuhryggur est de l'ordre du micron et ce sont en grande majorité des oxydes de type titano-magnétite avec également quelques plagioclases (Figure II-5).

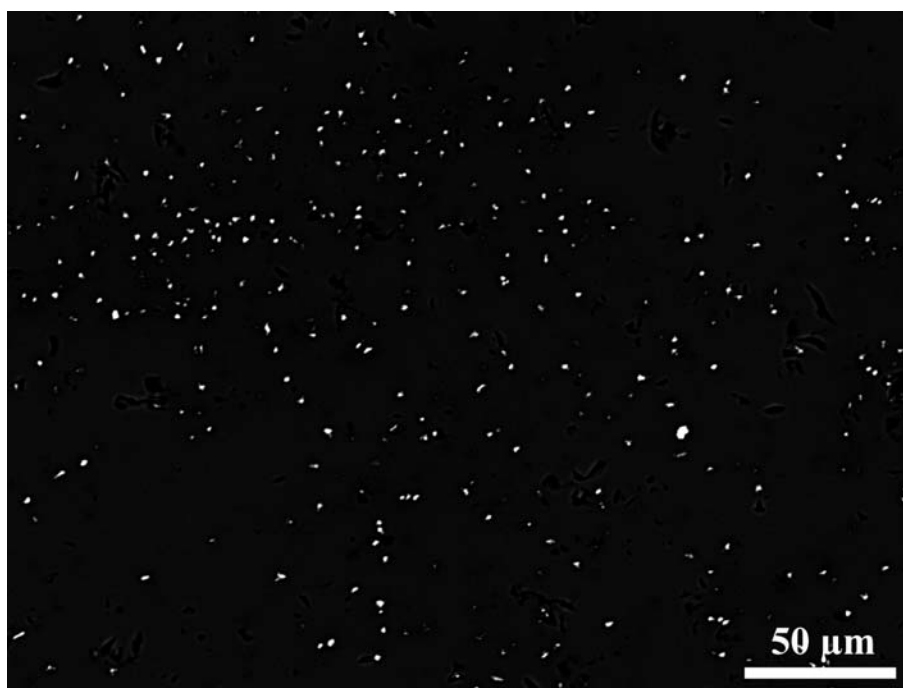


Figure II-5 : Microphotographie prise au MEB en électrons rétrodiffusés de l'obsidienne de Hrafninnuhryggur (Islande). Les microlites observés sur ce cliché sont des oxydes de fer (titano-magnétite). On observe une zone légèrement plus dense en cristaux dans la partie supérieure gauche du cliché.

II.2.2.2) Composition chimique des éléments majeurs

La composition en éléments majeurs de l'obsidienne rhyolitique de l'éruption du Hrafninnuhryggur est très bien connue. De nombreuses analyses chimiques en roche totale ont été réalisées à l'ICP-AES du LMV pour Olgeir Sigmarson. De plus, la chimie de ce verre rhyolitique est très homogène sur l'ensemble du massif, ce qui permet d'utiliser ATHO comme standard à la microsonde électronique pour l'étude des éléments majeurs. ATHO est une obsidienne riche en silice (75%) qui se distingue de l'obsidienne de Güney Dag par une teneur très élevée en fer ($\approx 3.7\%$ Fe_2O_3), plus faible en K (2.5 %) et plus élevée en CaO (1.6 %) (Tableau II-1). La richesse en fer de ATHO est une particularité des rhyolites d'Islande. Elle est

intéressante pour notre étude parce qu'elle facilite la synthèse de verre de départ saturés en magnétite.

II.2.2.3) Composition chimique des éléments volatils

Les teneurs en volatils H₂O et CO₂ dans ATHO sont négligeables (Tableau II-2) et conformes aux teneurs généralement analysées dans les obsidiennes (Eichelberger et al., 1986 ; Macdonald et al., 1992). Ce sont des magmas qui sont très largement dégazés lorsqu'ils arrivent et s'épanchent en surface. Les teneurs en soufre, fluor et chlore dans ATHO sont équivalentes à celles mesurées dans l'obsidienne de Güney Dag.

II.2.3) CAROTTAGE DES CYLINDRES D'OBSIDIENNE

Les verres de départ dans les expériences de décompression sont préparés à partir de cylindres d'obsidienne, par saturation en volatils à haute pression en autoclave à chauffage interne. Les cylindres d'obsidienne de 2.5 mm de diamètre sont obtenus par carottage dans de gros blocs d'obsidienne de Güney Dag ou ATHO : on utilise un trépan diamanté de diamètre intérieur égal à 2.5 mm et de diamètre extérieur égal à 4.5 mm. Quand le trépan est convenablement avivé, on peut récupérer des carottes d'obsidienne de 2 à 3 cm de long. Les carottes sont ensuite découpées en tronçons de 5.0 ± 0.3 mm à l'aide d'une scie diamantée. Les tronçons d'obsidienne sont nettoyés à l'acide puis rincés à l'eau distillée, selon le même protocole que pour les capsules d'or ou de platine (voir ci-dessous). Lors de cette phase de préparation, les verres sont soigneusement contrôlés à la loupe binoculaire et les tronçons présentant des défauts ou des hétérogénéités sont écartés.

II.3) TECHNIQUES EXPERIMENTALES

J'ai réalisé trois séries principales d'expériences pour caractériser les conditions de la vésiculation dans les systèmes suivants : (i) rhyolite-hématite-H₂O ; (ii) rhyolite-magnétite-H₂O ; et (iii) rhyolite-H₂O-CO₂. Les techniques expérimentales communes aux trois séries sont décrites dans les pages qui suivent, les détails spécifiques à l'une ou l'autre des trois séries étant donnés dans les chapitres III, IV et V, respectivement. Pour chaque série, j'ai dû mettre au point un protocole pour la préparation de verres de départ qui devaient satisfaire un certain nombre d'exigences : par exemple, la présence de microcristaux d'hématite répartis de manière uniforme (série i), ou bien des concentrations homogènes et reproductibles de H₂O et CO₂ (série iii). Dans

tous les cas, nous avons utilisé la technique des doubles capsules pour la préparation de ces verres de départ (pour des raisons de commodité, j'utiliserai le vocable verres de départ même si ces "verres" peuvent contenir une petite fraction volumique de microscristaux d'hématite ou de magnétite). Les doubles capsules sont composées d'une capsule interne soudée contenant un cylindre d'obsidienne plus de l'eau (et de l'acide oxalique dans la série iii) et d'une capsule externe contenant, en plus de la capsule interne, de l'eau et un mélange tel que Ni-NiO pour le contrôle de la fugacité d'oxygène.

Pour transformer l'obsidienne naturelle, anhydre ou presque, en un verre de départ saturé en volatils, on place la double capsule dans des conditions de haute pression (200-250 MPa) et haute température (775-1000°C) pour une durée de 3-4 jours. Les expériences de saturation ont été réalisées soit en un autoclave à chauffage externe soit en autoclave à chauffage interne (pour les températures $\geq 900^\circ\text{C}$).

II.3.1) PREPARATION DES CAPSULES

Pour les besoins de notre étude, les capsules ont été réalisées dans des métaux précieux qui ont la propriété de ne pas réagir (ou très peu) avec les charges expérimentales. Elles ont été préparées à partir de tubes en or ou en platine de diamètre externe 3 mm pour les capsules internes et 4 ou 5 mm pour les capsules externes ; les parois des tubes ont une épaisseur de 0.2 mm. Selon les conditions de pression-température et les conditions de fugacité en oxygène des différentes séries d'expériences, le choix s'est porté sur l'un ou l'autre métal. Le platine possède un point de fusion élevé (1772°C à 0.1 MPa), très supérieur à celui de l'or (1064°C à 0.1 MPa) ce qui permet donc de travailler à plus haute température. De plus, ce métal ne réagit pas, aux températures d'intérêt, avec les tampons contrôlant la fugacité en oxygène, comme le mélange Ni-NiO. En revanche, il a l'inconvénient de se saturer en fer dans les conditions de nos expériences ce qui se traduit par une perte en fer dans la charge. A 200 MPa et 800°C , cet effet n'est cependant valable que dans des conditions réductrices (tampon NNO, $f_{\text{O}_2} = -13.86$) ; pour les expériences réalisées en conditions oxydantes ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$, $f_{\text{O}_2} = -1.29$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $f_{\text{O}_2} = -8.99$), les pertes en fer dans la charge par interaction avec le platine sont négligeables. L'or permet de s'affranchir de ces problèmes d'échange de fer entre la capsule et la charge dans nos conditions expérimentales. Cependant, l'eutectique du système Au-Ni se situe à 930°C à 0.1 Mpa (Josso et Chavenard, 1964) : en pratique, on ne peut donc pas utiliser des capsules en or en contact avec un tampon Ni-NiO à des températures supérieures à $\approx 900^\circ\text{C}$.

Pour la fabrication, les capsules internes sont préalablement découpées en tronçons d'environ 15 à 18 mm de longueur puis nettoyées à l'acide (mélange ½ acide chlorhydrique 1M + ½ eau distillée) sur une plaque chauffante réglée à 200°C. Les capsules sont ensuite rincées dans de l'eau distillée bouillante et enfin séchées. Elles sont par la suite brûlées et recuites au chalumeau ce qui procure au métal une meilleure malléabilité.

Le protocole de chargement des capsules internes diffère selon l'expérience considérée mais comporte une succession d'étapes effectuées indépendamment des composants introduits dans la capsule (Figure II-6a ; chaque phase énumérée ci-après est séparée de la suivante par une mesure précise, au 1/10^{ème} de mg, de la masse de l'assemblage) :

- (1) écrasement puis soudure à l'arc de la base du tube d'or ou de platine pour faire un fond étanche.
- (2) chargement du composant volatil. Dans les séries comportant l'eau comme unique volatil, un volume d'eau tri-distillée est introduit dans la capsule à l'aide d'une micro-seringue ; cette masse équivaut à 10-13 pds% du verre rhyolitique qui va être ensuite déposé à l'intérieur. Dans les séries pour lesquelles l'effet du dioxyde de carbone sur la nucléation a été étudié, l'apport de volatils se fait par un mélange d'acide oxalique (C₂H₂O₄,H₂O) et d'eau tri-distillée, l'acide oxalique se décomposant à 150°C pour donner du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'hydrogène.
- (3) chargement du cylindre d'obsidienne.
- (4) pincement du sommet du tube, puis soudure à l'arc. Lors de cette étape, la capsule est plongée dans un réservoir d'eau froide pour éviter l'échauffement et la vaporisation des volatils lors de la fusion de l'or au point de soudure.
- (5) vérification de l'étanchéité de la capsule interne par pesée avant et après passage à l'étuve à 150°C.

Les capsules internes sont ensuite placées, seules ou par paires, dans des capsules externes de 4 ou 5 mm de diamètre extérieur. La procédure de chargement est similaire à celle décrite ci-dessus avec les étapes suivantes (Figure II-6b) : (i) chargement de la quantité d'eau souhaitée au fond de la capsule (la quantité d'eau dépend du tampon utilisé et de la durée de l'expérience ; voir plus loin) ; (ii) chargement de la capsule interne (ou des capsules internes) ; (iii) chargement du tampon ; (iv) soudure de la capsule ; puis (v) vérification de l'étanchéité.

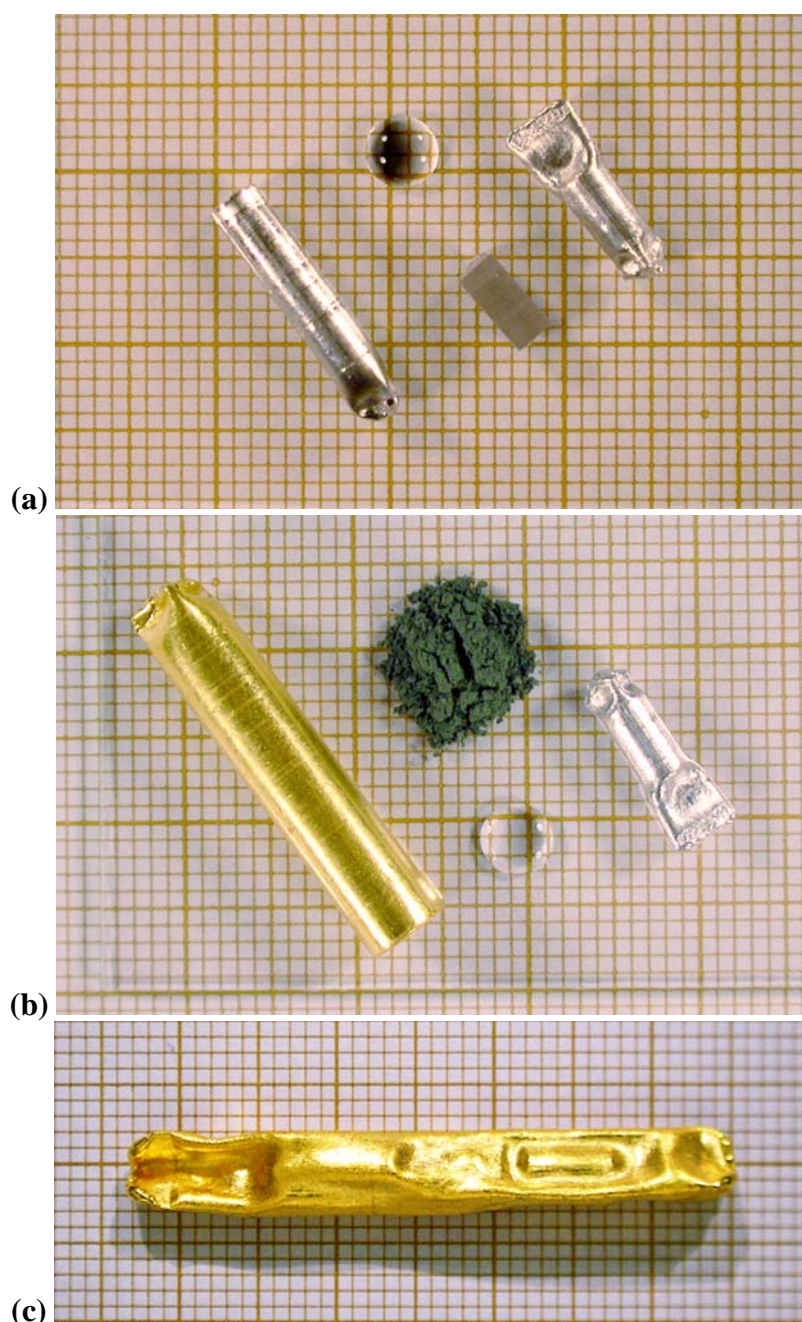


Figure II-6 : Les différentes étapes de la préparation d'une capsule double :

a) préparation de la capsule interne (de gauche à droite : une capsule de platine avant soudure, un volume d'eau tri-distillée, un cylindre de rhyolite de Güney Dag et une capsule scellée).

b) préparation de la capsule externe (de gauche à droite : une capsule externe en or, tampon Ni-NiO, un volume d'eau tri-distillée et la capsule interne scellée).

c) capsule externe (contenant deux capsules internes) à la fin d'une expérience de saturation en volatils.

II.3.2) AUTOCLAVE A CHAUFFAGE INTERNE

Les expériences de saturation à $T \geq 900^{\circ}\text{C}$ ont été réalisées dans un autoclave à chauffage interne (ACI) qui permet de travailler entre 0.2 à 1.5 GPa pour des températures allant jusqu'à 1300°C . La technologie des autoclaves à chauffage interne est décrite dans l'article de Holloway (1971) et dans les ouvrages de Edgar (1973) et Holloway et Wood (1988). Dans le dispositif monté au Laboratoire Magmas et Volcans (Figure II-7), on utilise l'azote pour transmettre la pression et une jauge manganine pour mesurer la pression. Pour générer la pression (250 MPa au maximum dans notre étude), on utilise un système à deux étages, avec d'abord un compresseur à membrane à entraînement électrique, puis un multiplicateur de pression 700 MPa.

Le four est composé par un fil de platine rhodié enroulé autour d'un cylindre d'alumine (Figure II-8). La chambre expérimentale (c'est-à-dire, le volume utile du four) a un diamètre interne d'environ 8.5 mm et une longueur de 30 mm : à l'extrême, on peut y placer huit capsules de 3 mm de diamètre et de 15 mm de long. Un isolant à base de laine de silice est bourré entre les capsules pour les maintenir en place dans le four. Trois thermocouples placés au niveau des échantillons permettent une mesure directe de la température et du gradient de température.

La configuration horizontale de l'ACI de Clermont-Ferrand ne permet pas une trempe rapide des capsules. En fin d'expérience, lors de l'arrêt du four, la vitesse de refroidissement est de $\approx 5^{\circ}\text{C/s}$, ce qui ne pose pas de problème dans le cas des systèmes granitiques du fait de leur cinétique de diffusion très lente.

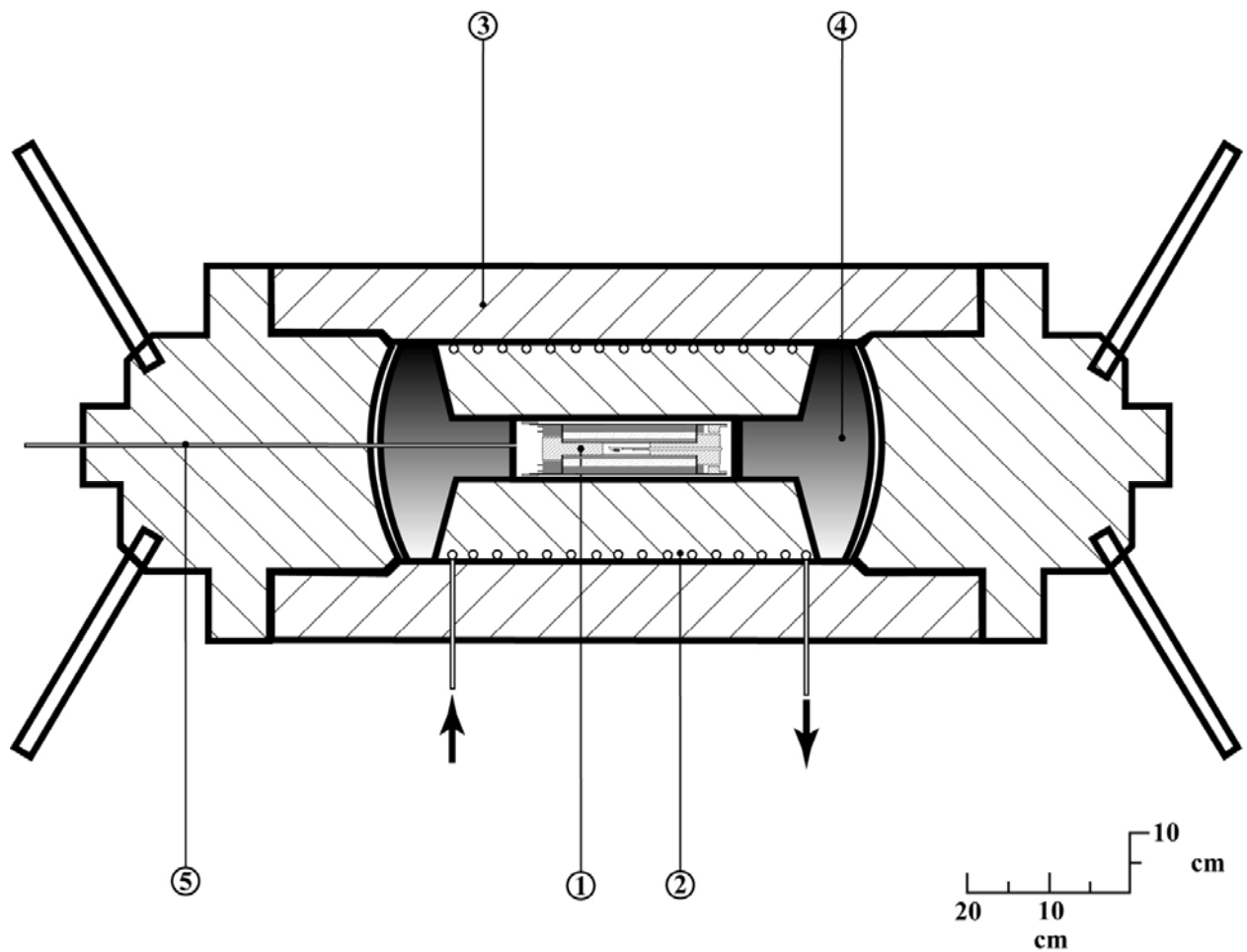


Figure II-7: Schéma général de l'ACI du Laboratoire Magmas et Volcans. Les éléments constitutifs principaux sont : (1) le four dans lequel sont introduites les charges, (2) le circuit de refroidissement (eau), (3) l'enceinte haute pression, (4) les obturateurs et (5) le capillaire permettant l'arrivée du gaz compresseur.

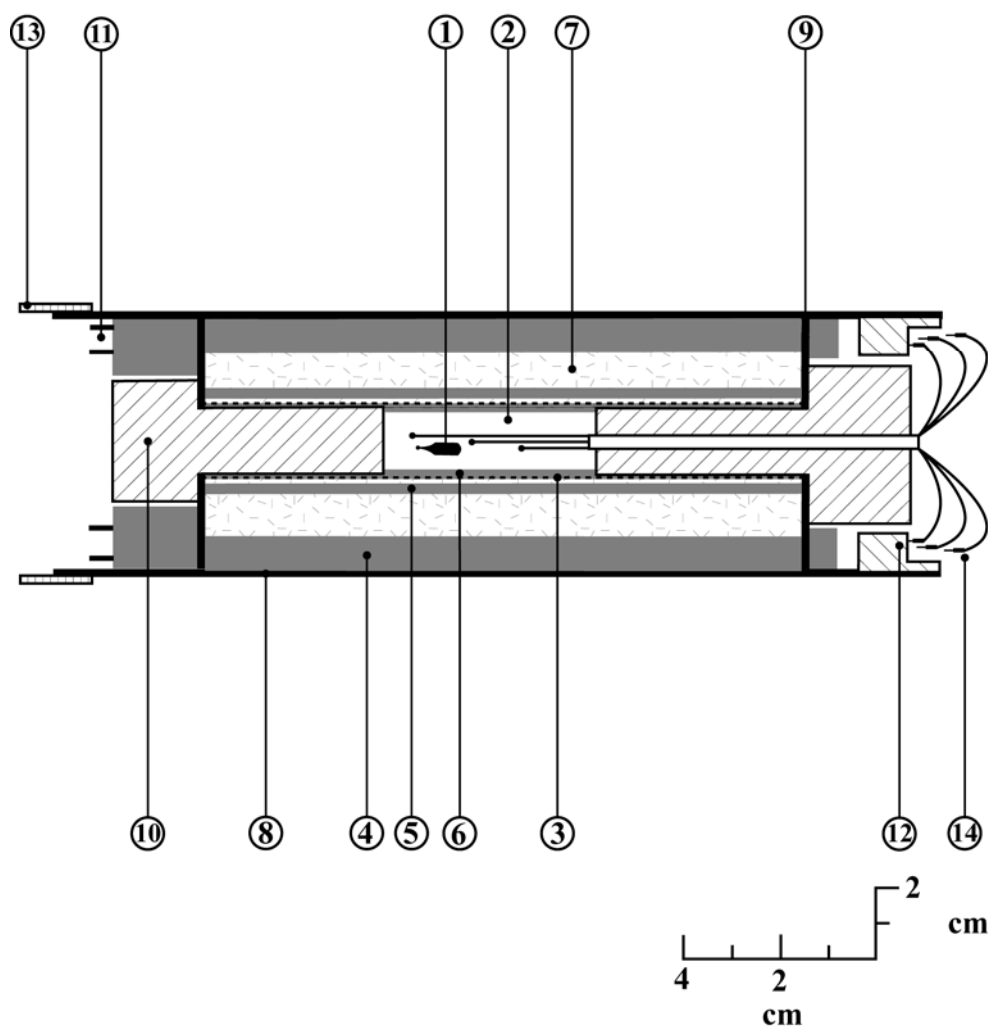


Figure II-8: Schéma du four de l'ACI qui se décompose comme suit : (1) Capsule expérimentale, (2) remplissage de laine de silice, (3) élément chauffant (platine rhodié), (4-6) tubes d'alumine de différents diamètres, (7) enroulement de papier isolant Fiberfrax, (8) enveloppe du four (inox), (9) rondelle de maintien, (10) bouchon d'alumine, (11-12) prise mâle et femelle, (13) bague de fixation et (14) thermocouple (Pt/Pt₉₀Rh₁₀).

II.3.3) AUTOCLAVE A CHAUFFAGE EXTERNE

Pour l'étude des processus magmatiques ou métamorphiques à relativement basse pression ($P \leq 0.3$ GPa, $T \leq 900^\circ\text{C}$), le LMV dispose d'une batterie d'autoclaves à chauffage externe (ACE) (ACE). La technologie des autoclaves à chauffage externe est décrite dans les articles de Boettcher et Kerrick (1971) et Kerrick (1987) et dans les ouvrages de Edgar (1973) et Holloway et Wood (1988). Les spécificités des ACE de Clermont-Ferrand sont présentées dans la thèse de Mourtada-Bonnefoi (1998). La pièce centrale d'un ACE, qu'on appelle familièrement la "bombe", est un barreau en alliage réfractaire dont l'axe est percé (jusqu'à 2 cm de l'extrémité du barreau ; Figure II-9) ; le diamètre du trou est de 6 mm, ce qui permet l'usage de capsules jusqu'à 5 mm de diamètre extérieur. La bombe est reliée à une ligne de pression gazeuse (azote à Clermont-Ferrand) ; un système de culasse en inox et d'olive biconique permet d'assurer l'étanchéité du système. L'échantillon est positionné au fond du trou axial de la bombe et est maintenu en place par une canne en céramique. Une fois la bombe chargée et fermée, on la place dans un four, d'où le vocable autoclave à chauffage externe.

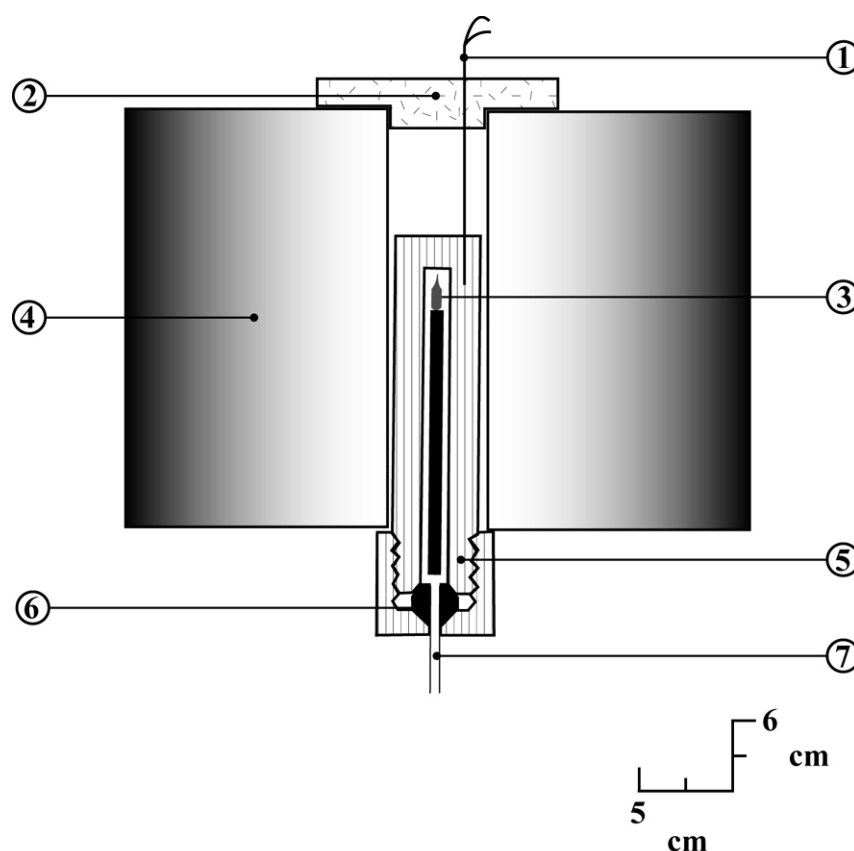


Figure II-9 : Schéma général des ACE du LMV. Le montage en cours d'expérience est décrit comme suit : (1) le thermocouple (Pt/PtRh_{10}), (2) le bouchon de pyrophyllite, (3) la charge expérimentale, (4) le four, (5) la bombe (PER 5), (6) l'olive d'étanchéité, (7) la culasse et (8) l'arrivée du gaz compresseur.

L'alliage réfractaire utilisé depuis 2000 environ est de type PER 5 hypereux (NCK 19 DAT) : c'est un alliage à base de nickel, dopé en Cr (18.41 %), Mo (3.93 %), Al (3.18 %), Co (18.49 %) et Ti (3.20 %). On ne dispose pas d'informations précises sur les durées de vie de cet alliage en fonction de la pression et de la température. Les performances du PER 5 sont supposées être meilleures que celles du Nimonic 105 qu'on utilisait avant 2000 : à 250 MPa, on peut donc travailler avec les bombes en PER 5 à 800°C sans difficulté, et probablement jusqu'à 900°C. Par construction (parce que la bombe est à haute température contrairement au cas d'un ACE), la température maximale de travail d'un ACE diminue quand la pression augmente.

II.3.3.1) Contrôle de la température

L'élément chauffant est un enroulement de Kanthal autour d'un cylindre d'alumine. On dispose de deux thermocouples S (Pt vs Pt₉₀Rh₁₀) pour le contrôle de la température : (i) un thermocouple positionné à proximité de l'enroulement de Kanthal, qui est utilisé pour la régulation de la température; (ii) un thermocouple externe enfilé dans un trou percé latéralement dans l'extrémité de la bombe, qui permet de lire la température à proximité de l'échantillon. En position expérimentale, la partie haute de la bombe où se trouve l'échantillon est située au niveau du point chaud du four : on dispose ainsi d'une zone utile de ≈ 30 mm le long de laquelle le gradient thermique est pratiquement nul. On a réalisé deux séries d'essais pour calibrer la température avec une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$:

(1) des essais pour mesurer la différence ΔT entre la température lue par le thermocouple externe et la température vraie dans la bombe au niveau de l'échantillon. Pour estimer cette température vraie, on a simplement placé l'autoclave en configuration expérimentale et on y a introduit en lieu et place de l'échantillon un thermocouple calibré. La différence ΔT varie entre $+3^\circ\text{C}$ et -4°C en fonction du four utilisé et de la température expérimentale. Par la suite, la température affichée par le thermocouple externe a été systématiquement corrigée de cette valeur ΔT .

(2) des mesures pour calibrer les thermocouples externes. Pour cette calibration, on a utilisé des capsules de platine en doigt de gant contenant une masse importante de sel ultrapur : NaCl, RbCl ou LiF. On place le thermocouple à calibrer au fond du doigt de gant puis on positionne l'ensemble dans un four pour cycloer la température de part et d'autre du point de fusion du sel. Pendant une phase de chauffe, l'enregistrement graphique de la température en fonction du temps montre d'abord une augmentation de la température, puis un palier à température constante (qui peut dépasser une minute lorsque la masse de sel est importante) et enfin une reprise de l'augmentation de température. Le palier est lié à la fusion du sel qui "consomme" la chaleur

apportée par le four et qui tamponne la température à la température de fusion du sel : 718°C pour RbCl, 801°C pour NaCl et 845°C pour LiF ; le palier se termine lorsque tout le sel est fondu. Lors des phases de refroidissement, on retrouve des paliers identiques, à $\pm 1^\circ\text{C}$, en relation avec la cristallisation du sel. Il suffit de contrôler la température affichée par le thermocouple au moment des paliers pour estimer l'erreur de lecture : pour NaCl, par exemple, l'erreur de lecture pour les 5 thermocouples utilisés au cours de ce travail varie entre 0 et $+2^\circ\text{C}$.

II.3.3.2) Contrôle de la pression.

La pression d'azote est générée par un compresseur à membrane à entraînement électrique qui permet de passer de la pression primaire (entre 5 et 20 MPa selon le remplissage de la bouteille d'azote) à environ 150-200 MPa. Pour atteindre 250 MPa (la pression maximale dans nos expériences en ACE) ou pour maintenir la pression constante pendant la trempe, on utilise un multiplicateur de pression 700 MPa. La pression est mesurée en continu par un capteur de pression muni d'un affichage digital. Pour assurer la reproductibilité des pressions d'une expérience à l'autre et entre expériences réalisées sur différents appareils (ACI ou ACE), les pressions affichées par le capteur de pression (ACE) ou la jauge manganine (ACI) ont été systématiquement comparées à la valeur affichée par un tube de Bourdon Heise 700 MPa certifié par le constructeur et gradué de 0.5 en 0.5 MPa.

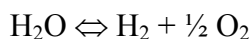
II.3.3.3) Arrêt des expériences

Les ACE utilisés pour les expériences de saturation ne sont pas équipés d'un système de trempe rapide. En fin d'expérience, on soulève simplement le four et on refroidit la bombe avec un jet d'air comprimé ; la pression est maintenue constante pendant cette phase (jusqu'à environ 100-150°C). Ce protocole de trempe induit une vitesse de refroidissement d'environ 4°C/s . Cette vitesse est relativement faible, mais suffisante pour les expériences en question : aucune phase cristalline de trempe n'a été détectée dans nos expériences ; compte tenu de la diffusivité de l'eau et du CO_2 , les pertes ou les gains en volatils qui pourraient se produire pendant la centaine de secondes (au maximum) qui précède la franchissement de la transition vitreuse, n'affecteraient qu'une très mince frange à la périphérie des cylindres de verre. La diffusivité de l'eau dans les conditions expérimentales (200 MPa, 800°C) est égale à $1.58 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Zhang et Behrens, 2000). Seule une frange d'environ $40 \text{ }\mu\text{m}$ pourrait subir des variations de la teneur en volatils à cette température. Celle-ci diminuant rapidement au cours la phase de trempe, la zone affectée à une température de 600°C est réduite à $18 \text{ }\mu\text{m}$ pour une diffusivité de $3.16 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour les

expériences mettant en jeu une phase volatile composée d'eau et de dioxyde de carbone, la diffusivité de ce dernier est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle de l'eau, et les franges pouvant être affectées par des variations sont donc, de ce fait, beaucoup plus faibles (Watson, 1991, 1994). De plus, lors des expériences de décompression, les verres sont affectés par à un phénomène de déshydratation sur une frange dont l'extension est plus importante que la zone pouvant être affectée lors de la trempe des échantillons (voir paragraphe III-2-1).

II.3.4) CONTROLE DE LA FUGACITE D'OXYGENE

Pour le contrôle de la fugacité d'oxygène dans les charges expérimentales, on a utilisé la technique des doubles capsules et des tampons solides (Eugster et Wones, 1962 ; Eugster et Skippen, 1967 ; Huebner, 1971) : la capsule interne contenant le cylindre d'obsidienne est placée dans une capsule externe en compagnie d'un tampon d'oxygène, tel que le mélange Ni-NiO (tampon NNO), et d'eau. Un tampon d'oxygène est un mélange de phases qui ne peuvent coexister qu'à une valeur donnée de la fugacité d'oxygène, f_{O_2} , à P et T fixées. En présence d'eau, un tampon d'oxygène impose aussi des fugacités d'hydrogène et d'eau (f_{H_2} et f_{H_2O}) constantes, régies par la réaction de dissociation :



Comme la paroi qui sépare le tampon externe et l'échantillon est perméable à l'hydrogène à haute température, l'hydrogène diffuse d'une capsule à l'autre (dans un sens qui va dépendre de la valeur initiale de la f_{H_2} dans la capsule interne) : à l'équilibre, les valeurs de f_{H_2} , f_{O_2} et f_{H_2O} dans la capsule interne sont égales à celles imposées par le tampon d'oxygène dans la capsule externe. En général, on préconise le platine ou l'argent-palladium pour le métal de la capsule interne, à cause de leur perméabilité élevée à l'hydrogène. Cependant à 800-900°C, comme dans notre étude, l'or a une perméabilité suffisante pour être utilisée comme membrane à hydrogène (Chou, 1986). Selon l'étude visée et les compositions rhyolitiques étudiées, mes expériences de saturation ont été faites avec des capsules internes en or ou platine.

Dans mes expériences, j'ai utilisé trois tampons principaux : Ni-NiO-H₂O, Mn₂O₃-Mn₃O₄-H₂O et Fe₂O₃-Fe₃O₄-H₂O (hématite-magnétite ou HM) ; j'ai aussi fait des essais avec le tampon quartz-fayalite-magnétite-H₂O (QFM). Les tampons NNO et QFM correspondent à des conditions réductrices, proches des conditions d'oxydation dans les magmas naturels. En effet, ces conditions ont été estimées pour les magmas siliceux à partir, notamment, des compositions des oxydes ferro-titanés ou des rapports Fe^{3+}/Fe^{2+} déterminés expérimentalement et analysés sur les roches naturelles. Les résultats mettent en évidence des conditions réductrices se situant dans

une gamme limitée autour du tampon NNO (Rutherford, 1985 ; Carmichael, 1991 ; Scaillet et Evans, 1999 ; Gardner et Coombs, 1999). Les fugacités en oxygène varient entre le tampon NNO et NNO+2.7 dans les compositions dacitiques selon Rutherford (1985) et Scaillet et Evans (1999). Elles semblent être plus réductrices dans les conditions rhyolitiques ($\text{NNO} + 0.8 < f_{\text{O}_2} < \text{NNO} - 3$) selon Gardner et Coombs (1999) et Carmichael (1991). Le tampon NNO a été utilisé pour les expériences dans le système rhyolite-H₂O-CO₂, d'une part, et pour les expériences de nucléation hétérogène des bulles sur la magnétite dans l'obsidienne ATHO, d'autre part. Le tampon hématite-magnétite correspond à des conditions beaucoup plus oxydantes que les deux précédents (Figure II-10). Il a été utilisé pour les expériences de nucléation hétérogène des bulles sur la magnétite dans l'obsidienne de Güney Dag : cette obsidienne étant beaucoup plus pauvre en fer que ATHO, des conditions significativement plus oxydantes que NNO ont été nécessaires pour stabiliser la magnétite. Enfin, le tampon Mn₂O₃-Mn₃O₄ correspond à des conditions très oxydantes : il a été utilisé pour stabiliser l'hématite dans les verres de départ dans les expériences de nucléation hétérogène des bulles dans le système rhyolite-hématite-H₂O.

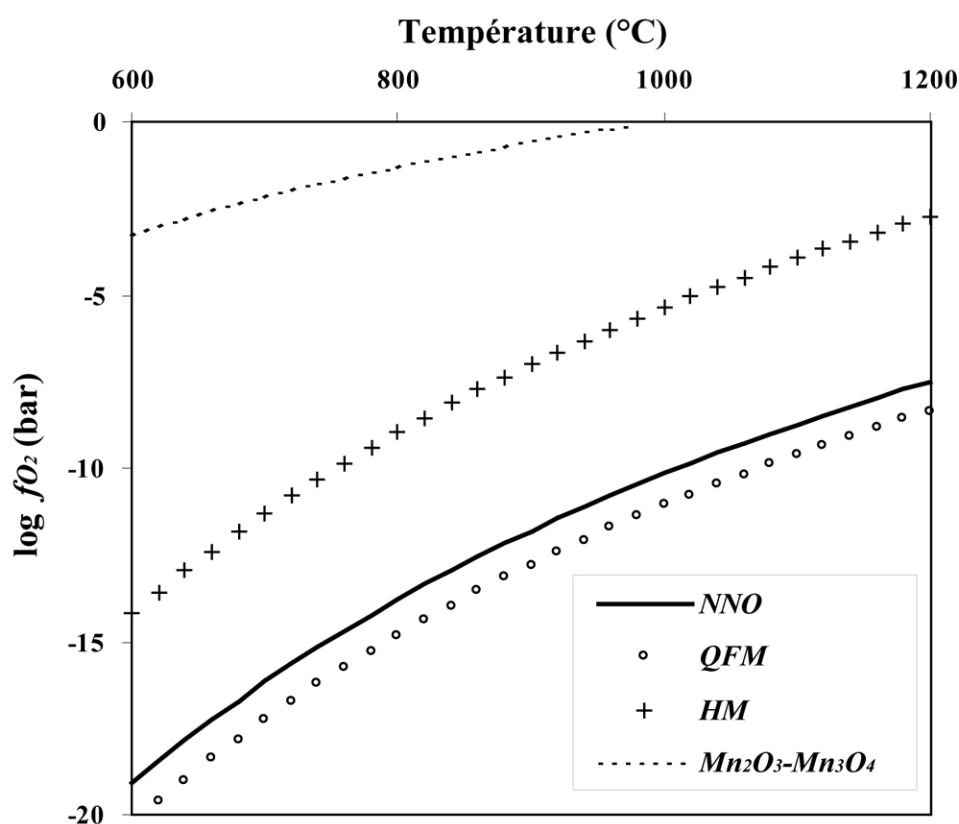
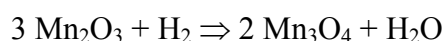
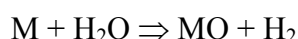


Figure II-10 : Relations entre f_{O_2} et T (à 200 MPa) pour les différents tampons d'oxygène utilisés dans cette étude (Huebner, 1971).

Un problème important lié à l'utilisation des tampons d'oxygène solides est leur durée de vie limitée. Au cours d'une expérience, le tampon est consommé progressivement mais il continue de "fonctionner", c'est-à-dire d'imposer la f_{O_2} dans la capsule interne, tant que les deux composants solides et l'eau sont présents. Considérons par exemple le cas d'un tampon très oxydant comme Mn_2O_3 - Mn_3O_4 et d'une enceinte en PER 5 : comme l'alliage PER 5 est fait principalement de Ni et que sa surface externe est plus ou moins oxydée, on admettra que la f_{O_2} propre de l'enceinte est proche de NNO. Les conditions à l'extérieur de la capsule interne étant plus réductrices qu'à l'intérieur, le composant Mn_2O_3 du tampon va être progressivement réduit au cours de l'expérience à haute température :



Dans ce cas de figure, on prépare un mélange très enrichi en Mn_2O_3 par rapport à Mn_3O_4 et on charge une petite quantité d'eau dans la capsule interne (pour éviter le gonflement, voire l'explosion de la capsule en cours d'expérience). Au contraire, si l'on utilise un tampon "réducteur" dans un environnement oxydant, on aura une réaction du type :



où M est le composant réduit du tampon et MO le composant oxydant. Dans ce cas de figure, le mélange de départ est très enrichi en M par rapport à MO et on charge une quantité d'eau légèrement supérieure à la quantité nécessaire pour consommer la totalité du composant M.

Dans tous les cas, en fin d'expérience, on a vérifié qu'il restait de l'eau en excès dans la capsule externe et on a vérifié l'état du tampon de deux manières différentes : (i) comparaison du spectre de diffraction de rayons X du tampon avant et après expérience ; et (ii) examen du mélange sous loupe binoculaire (pour NNO). Les tampons NNO, étant assez proches des conditions oxydo-réductrices à l'intérieur des bombes, ont une durée d'action supérieure aux tampons oxydants (HM et Mn_2O_3 - Mn_3O_4 ; voir chapitres suivants). Dans le cas du tampon NNO, on a constaté que la réaction produisait de l'oxyde de nickel et consommait de l'eau, ce qui signifie que le milieu environnant est plus oxydant que NNO. On a donc utilisé des mélanges enrichis en Ni (Ni:NiO 2:1 en poids) : en fin d'expérience, le tampon a un aspect vert caractéristique de l'oxyde de nickel (bunsenite), mais des grains brillants de nickel sont repérables à la loupe binoculaire (Ni \approx 5-10 % pds d'après le spectre de rayons X).

II.3.5) RECUPERATION DES VERRES DE DEPART POUR LES EXPERIENCES DE DECOMPRESSION

Après la phase de saturation, le cylindre de verre est soigneusement extrait de sa capsule de façon à préserver le plus gros volume d'échantillon. Les cylindres sont ensuite sciés en deux

moitiés inégales avec une tronçonneuse de précision munie d'une lame diamantée de $2/10^{\text{ème}}$ de millimètre d'épaisseur. Le petit tronçon (environ $1/3$ de l'échantillon) est utilisé comme témoin et sert pour différentes analyses chimiques (éléments majeurs et volatils) ou texturales (densité numérique de cristaux). Le gros tronçon est ré-introduit dans une capsule en métal précieux pour l'expérience de décompression. Aucun composé volatil n'est ajouté lors de cette phase pour éviter une expansion volumique trop importante de la capsule, voire une explosion de celle-ci lors de la décompression.

II.4) LES EXPERIENCES DE DECOMPRESSION

II.4.1) PRINCIPE DES EXPERIENCES DE DECOMPRESSION

L'objectif d'une expérience de décompression est de simuler en laboratoire l'ascension d'un magma pour reproduire et étudier les processus magmatiques syn-éruptifs qui se déroulent dans les conduits volcaniques : vésiculation du magma, cristallisation des microlites, etc. Les expériences de décompression comportent trois phases :

(1) une phase de rééquilibrage du verre de départ, dans les mêmes conditions P et T que l'expérience de saturation en volatils (durée 15 minutes) ; en pratique, on fixe la pression à une valeur très légèrement supérieure, de 2 ou 3 MPa, à la pression de l'expérience de saturation, P_{SAT} , pour éviter une nucléation prématurée des bulles.

(2) une phase de décompression pendant laquelle la pression diminue de la valeur de départ à une valeur finale P_F à taux dP/dt constant (toutes les expériences de décompression réalisées dans cette étude sont isothermes, avec T égale à 775, 800°C ou 825°C). Le but de la rampe de décompression est de provoquer une sursaturation croissante en volatils dans la rhyolite jusqu'à induire la nucléation de bulles. Afin de limiter un phénomène de déshydratation affectant le liquide durant le palier à haute température, et la décompression pour $P > P_N$ (voir section III.2.1) et pour de faibles taux de décompression, la rampe de décompression est divisée en deux étapes. La pression est diminuée : (i) manuellement à un taux de 1000 kPa/s jusqu'à une pression supérieure à la pression de nucléation des bulles (≈ 25 MPa au dessus) ; puis (ii) automatiquement à des taux plus faibles. Cette procédure n'affecte pas la cinétique de nucléation, et permet surtout de réduire significativement la durée des expériences et la perte en eau en bordure d'échantillons.

(3) une phase de trempe rapide, qui permet de figer la texture de la ponce expérimentale au moment où la pression atteint la valeur P_F .

On ne dispose pas de technique d'observation in situ pour suivre en continu l'état physico-chimique de l'échantillon au cours de la décompression : pour caractériser l'évolution du magma au cours de la décompression, on doit donc réaliser une série d'expériences trempées à différentes valeurs de la pression P_F . Le principe expérimental est résumé sur la Figure II-11.

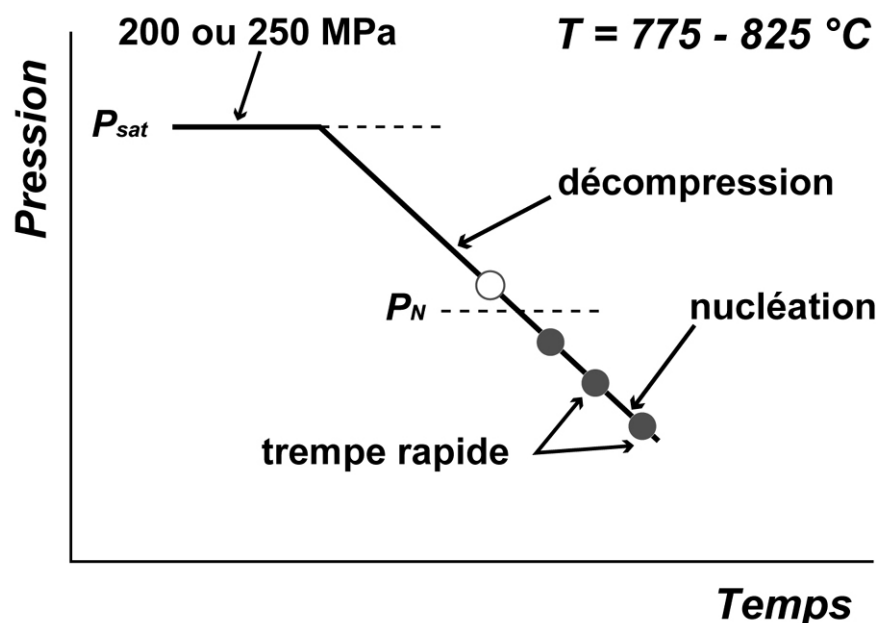


Figure II-11 : Diagramme montrant l'évolution de la pression au cours du temps lors d'une expérience de décompression. Les trois phases expérimentales (rééquilibrage, décompression et trempe) sont décrites dans le texte. P_{SAT} est la pression de saturation en volatils et P_N est la pression de nucléation des bulles.

La réalisation du programme expérimental sur la nucléation des bulles au LMV a nécessité deux développements techniques importants (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002, 2004) : (i) le montage d'un dispositif de trempe rapide sur un ACE ; et (ii) la mise au point d'un système de décompression programmée qui permet de faire des rampes de décompression de manière automatique. Ces deux dispositifs sont décrits dans les sections qui suivent.

II.4.2) DESCRIPTION DE L'AUTOCLAVE A CHAUFFAGE EXTERNE A TREMPÉ RAPIDE (ACETR)

Afin d'étudier les processus de nucléation et de vésiculation dans les magmas, un ACE muni d'un dispositif de trempe rapide a été mis en place au LMV. Un échantillon ayant subi un phénomène de nucléation au cours d'une expérience de décompression est susceptible de subir des modifications au cours de la trempe : par exemple, les essais réalisés par Catherine Mourtada-Bonnefoi (1998) ont montré que, si l'on utilise un ACE standard (c'est-à-dire, sans trempe rapide), des changements de forme et de taille des bulles se produisent pendant la trempe.

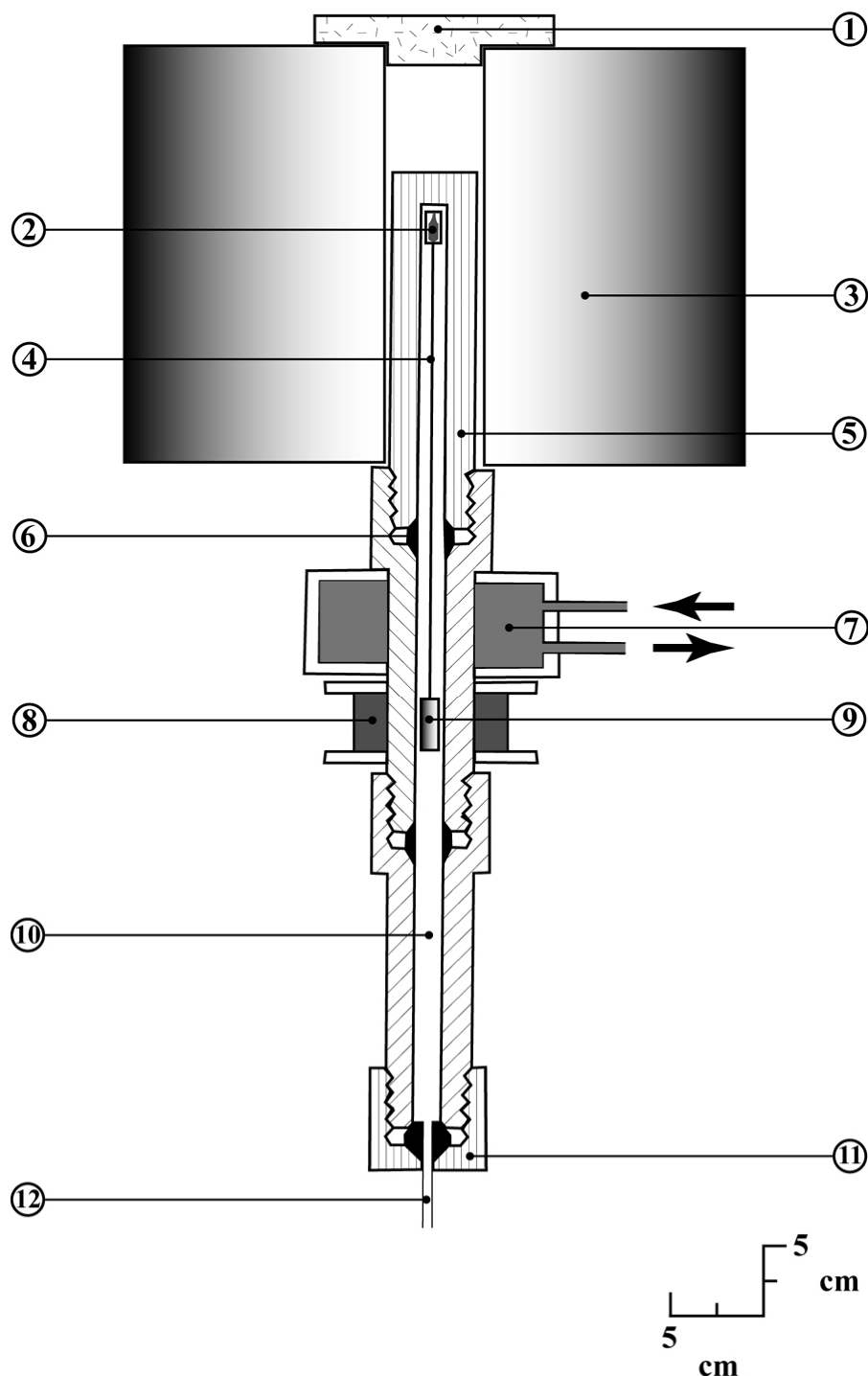


Figure II-12 : Schéma général de l'ACETR du LMV. Le système est dessiné avec la canne porte-échantillon en position haute (électro-aimant en marche). En fin d'expérience, on arrête l'électro-aimant pour faire chuter la capsule au niveau du circuit de refroidissement (voir texte pour détails). Le montage du système de l'ACETR en fonctionnement est décrit ci-après : (1) le bouchon évitant la perte de chaleur, (2) l'échantillon, (3) le four, (4) la canne porte-échantillon en titane, (5) la pompe, (6) trois olives biconiques, (7) le circuit de refroidissement (eau), (8) l'électroaimant, (9) le plongeur en fer, (10) la chambre de pression, (11) la culasse et (12) l'écrou de fermeture.

Pour s'affranchir de ce type de transformations, il est indispensable de figer la charge expérimentale le plus rapidement possible en fin d'expérience. Le dispositif d'autoclave à chauffage externe et trempe rapide développé à Clermont-Ferrand se présente sous la forme d'une bombe disposée verticalement (du même modèle que l'ACE standard décrite précédemment) sous laquelle on a vissé une extension en inox. Cette extension porte un circuit d'eau de refroidissement et une bobine électro-aimant. L'échantillon est placé à l'extrémité d'une canne porte-échantillon constituée de bas en haut d'un plongeur en fer, d'une tige en titane et d'un réceptacle pour capsule. Pendant toute la durée de l'expérience, la canne porte-échantillon est tenue en position haute par l'action de l'électro-aimant sur le plongeur en fer : l'échantillon se trouve ainsi au niveau du point chaud du four. Au moment de la trempe, on arrête l'électro-aimant, la canne chute au fond de l'extension en inox et l'échantillon se retrouve au niveau du circuit de refroidissement (Figure II-12). Les vitesses de trempe mesurées en ACETR dépasse 150 °C/s, par comparaison à 4°C/s dans un ACE standard (Mourtada-Bonnefoi, 1998).

II.4.3) DESCRIPTION DU SYSTEME DE DECOMPRESSION PROGRAMMEE

Les premières expériences de décompression réalisées au LMV (Mourtada-Bonnefoi, 1998) ont été faites en mode manuel, avec des taux de décompression élevés : ≈ 1 MPa/s (strictement, il faudrait écrire -1 MPa/s, mais pour des raisons de commodité on utilisera la valeur absolue de dP/dt pour chiffrer le taux de décompression). La décompression est provoquée par l'ouverture manuelle d'une vanne située sur la ligne de pression. La vitesse de décompression est gérée par l'opérateur à l'aide d'un enregistreur graphique. Une série de droites représentant un taux de décompression de 1 MPa/s est tracée sur la bande de défilement ; en ajustant progressivement l'ouverture de la vanne, l'opérateur peut suivre l'une de ces droites et ainsi obtenir une précision de ± 1 % sur la valeur du taux de décompression. Lorsque la pression désirée est atteinte, la vanne est fermée et la trempe immédiatement provoquée. Cette procédure est simple et efficace, mais elle est limitée à des taux de décompression élevés, de l'ordre du MPa/s ou plus, c'est-à-dire très supérieurs aux taux escomptés dans les conditions naturelles (les vitesses d'ascension des magmas sont discutées plus loin). Pour pouvoir reproduire en laboratoire des valeurs de dP/dt plus réalistes et étudier la vésiculation des magmas sur une large gamme de ce paramètre, un dispositif de décompression programmée a été mis au point au LMV (Laporte et al., 2000).

II.4.3.1) Hardware

Le principe général du dispositif de décompression programmée est schématisé sur la Figure II-13a. Le système de base est composé d'un autoclave de volume V porté à une pression P et de deux vannes à commande pneumatique délimitant un sas de volume ΔV très inférieur à V . Les deux vannes à commande pneumatique sont pilotées par ordinateur. Dans l'état initial, les deux vannes sont closes et le sas est à la pression atmosphérique. Pour initier un premier décrétement de pression, on ouvre la vanne amont (vp_1 sur la Figure) : le volume du système augmente de V à $V + \Delta V$ et la pression chute de P à $P - \Delta P$. Dans un deuxième temps, on ferme la vanne vp_1 puis le sas est purgé par l'ouverture de la vanne aval vp_2 ; après fermeture de la vanne vp_2 , le système est prêt pour un nouveau cycle de décompression.

Au cours d'un cycle de décompression, le système passe d'un état initial (V, P) à un état final ($V, P - \Delta P$). Si l'on considère pour simplifier le cas d'un gaz parfait, on peut écrire qu'il y a égalité des produits pression \times volume avant et après fermeture de la vanne vp_1 (puisque la masse de gaz reste constante tant que l'on n'ouvre pas la vanne vp_2):

$$P * V = (P - \Delta P) * (V + \Delta V) \quad (1)$$

$$\Delta P \approx \frac{\Delta V}{V} * P \quad (2)$$

L'équation ci-dessus montre que le décrétement de pression ΔP est proportionnel : (i) au rapport de volume du sas sur le volume de l'autoclave ; (ii) à la pression dans l'autoclave. La conséquence de (i) est que le volume du sas doit être très petit par rapport à V si l'on veut des décrétements de pression $\ll P$: pour avoir un ΔP de quelques 0.1 MPa avec une pression P de quelques centaines de MPa, $\Delta V/V$ doit être de l'ordre de 10^{-3} . En pratique, ce que l'on souhaite, c'est une rampe de décompression avec des décrétements de pression constants au cours du temps : l'équation ci-dessus montre qu'un système avec un seul sas comme celui de la Figure II-13a ne peut pas satisfaire cette exigence puisque ΔP est proportionnel à P . Pour remédier à ce problème, le système conçu et installé au LMV est composé de trois lignes de purge montées en parallèles et constituées chacune de deux sas montés en série (Figure II-13b) ; le volume des sas est de $\approx 0.025 \text{ cm}^3$ pour la ligne haute pression, 0.25 cm^3 pour la ligne moyenne pression et 1 cm^3 pour la ligne basse pression (les volumes sont estimés à partir de la longueur du tube haute pression placé entre les deux vannes à commande pneumatique ; les volumes effectifs sont un peu supérieurs aux valeurs citées ci-dessus à cause du volume mort des vannes). L'avantage de monter les sas en série de 2 est de multiplier le nombre effectif de sas sans augmenter de manière excessive le nombre de vannes à commande pneumatique, très coûteuses.

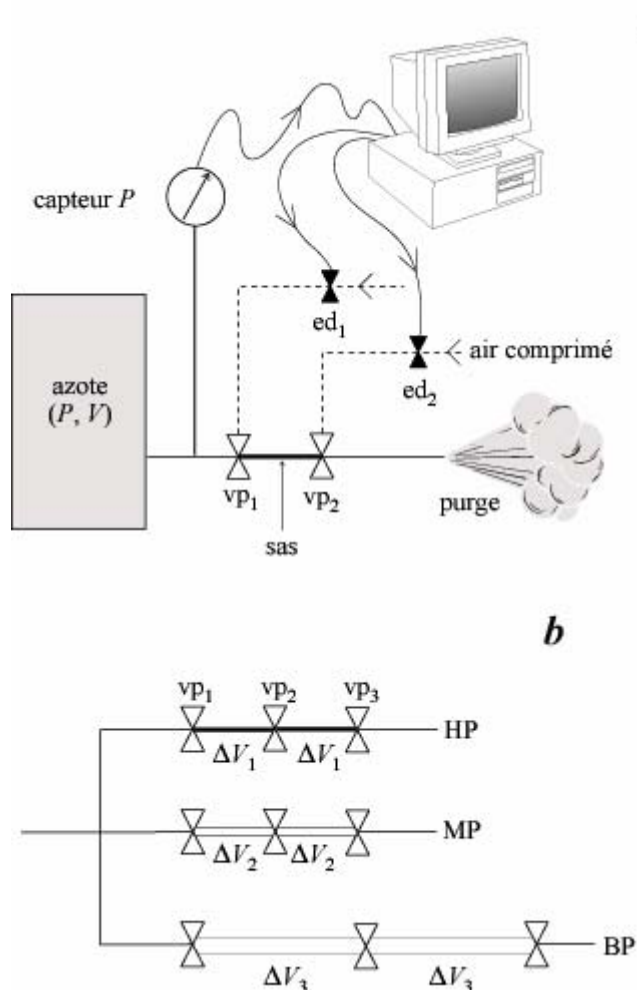


Figure II-13 : **a** Principe du dispositif de décompression programmée, avec l'autoclave (en gris), les vannes à commande pneumatique (vp_1 , vp_2) pilotées par ordinateur (par l'intermédiaire des électro-distributeurs ed_1 et ed_2) ; les traits en tireté correspondent au circuit d'air comprimé. En réduisant au maximum le volume ΔV du sas délimité par les vannes vp_1 et vp_2 , on obtient des décrets de pression ΔP très petits par rapport à la pression P et la rampe de décompression est quasi-continue. **b** Détail montrant les trois lignes de purge (HP, MP et BP, pour haute, moyenne et basse pression) montées en parallèle, chacune constituée de deux sas en série de volume $\Delta V_1 \approx 0.025 \text{ cm}^3$, $\Delta V_2 \approx 0.25 \text{ cm}^3$ et $\Delta V_3 \approx 1 \text{ cm}^3$.

En effet, en jouant sur la séquence d'ouverture et de fermeture des vannes, deux sas de volume ΔV_1 montés en série remplacent trois sas indépendants de volume $\Delta V_1/2$, ΔV_1 , et $2\Delta V_1$, mais ils ne nécessitent que trois vannes à commande pneumatique, au lieu de six (Tableau II-3). Un autre avantage de la configuration en série est lié à la difficulté de construire un sas de volume $\leq 0.2\text{-}0.3 \text{ cm}^3$ (parce que on ne peut pas réduire la longueur du tube entre deux vannes en dessous d'environ 8 cm pour des raisons d'encombrement) : grâce au montage en série, on peut

réduire de moitié ($\approx 0.012 \text{ cm}^3$) le volume effectif du premier sas de la ligne de décompression. La configuration adoptée au LMV (Figure II-13b) permet donc d'activer successivement huit cycles de décompression correspondant à des volumes effectifs de sas de : 0.012 cm^3 (cycle no. 1), 0.025 cm^3 (cycle no. 2), 0.05 cm^3 (cycle no. 3), 0.12 cm^3 (cycle no. 4), 0.25 cm^3 (cycle no. 5), 0.5 cm^3 (cycle no. 6), 1 cm^3 (cycle no. 7) et 2 cm^3 (cycle no. 8). La spécificité du cycle de décompression no. 0 sera explicitée plus loin.

Cycle no.	1	2	3
Volume	$\approx \Delta V_1/2$	ΔV_1	$2 \Delta V_1$
1	011	011	001
2	111	111	111
3	101	100	100
4	111	111	111
5	110	---	---
6	111	---	---

Tableau II-3 : Séquences d'ouverture et de fermeture des vannes de deux sas jumeaux de volume ΔV_1 montés en série : en fonction de la séquence choisie le volume effectif du sas sera égal à $\Delta V_1/2$ (cycle no. 1), ΔV_1 (cycle no. 2) ou $2\Delta V_1$ (cycle no. 3). Les différentes étapes (6 pour le cycle no. 1 ; 4 pour les cycles no. 2 et 3) sont décrites par 3 nombres binaires ijk , où i , j et k décrivent l'état de la vanne amont, intermédiaire et aval, respectivement (vp_1 , vp_2 et vp_3 dans la Figure 13b) : "1" signifie que la vanne est fermée, "0" qu'elle est ouverte. Le principe du cycle no. 1 consiste à ne purger qu'à moitié le sas amont, ce qui revient à diviser son volume effectif par 2. Le cycle no. 2 correspond à un remplissage du sas amont suivi d'une vidange complète du sas ; le cycle no. 3 correspond à un remplissage simultané des deux sas, suivi d'une vidange complète.

Le système de décompression programmée est piloté par un PC équipé d'une carte d'acquisition *National Instruments* spécialement conçue pour le contrôle des automates industriels. Cette carte a deux fonctions principales : (i) elle lit la pression dans l'autoclave toutes les secondes (la pression est calculée à partir du signal analogique d'un capteur de pression, après amplification) ; et (ii) elle contrôle l'ouverture des vannes à commande pneumatique par l'intermédiaire d'électro-distributeurs montés sur une ligne d'air comprimé.

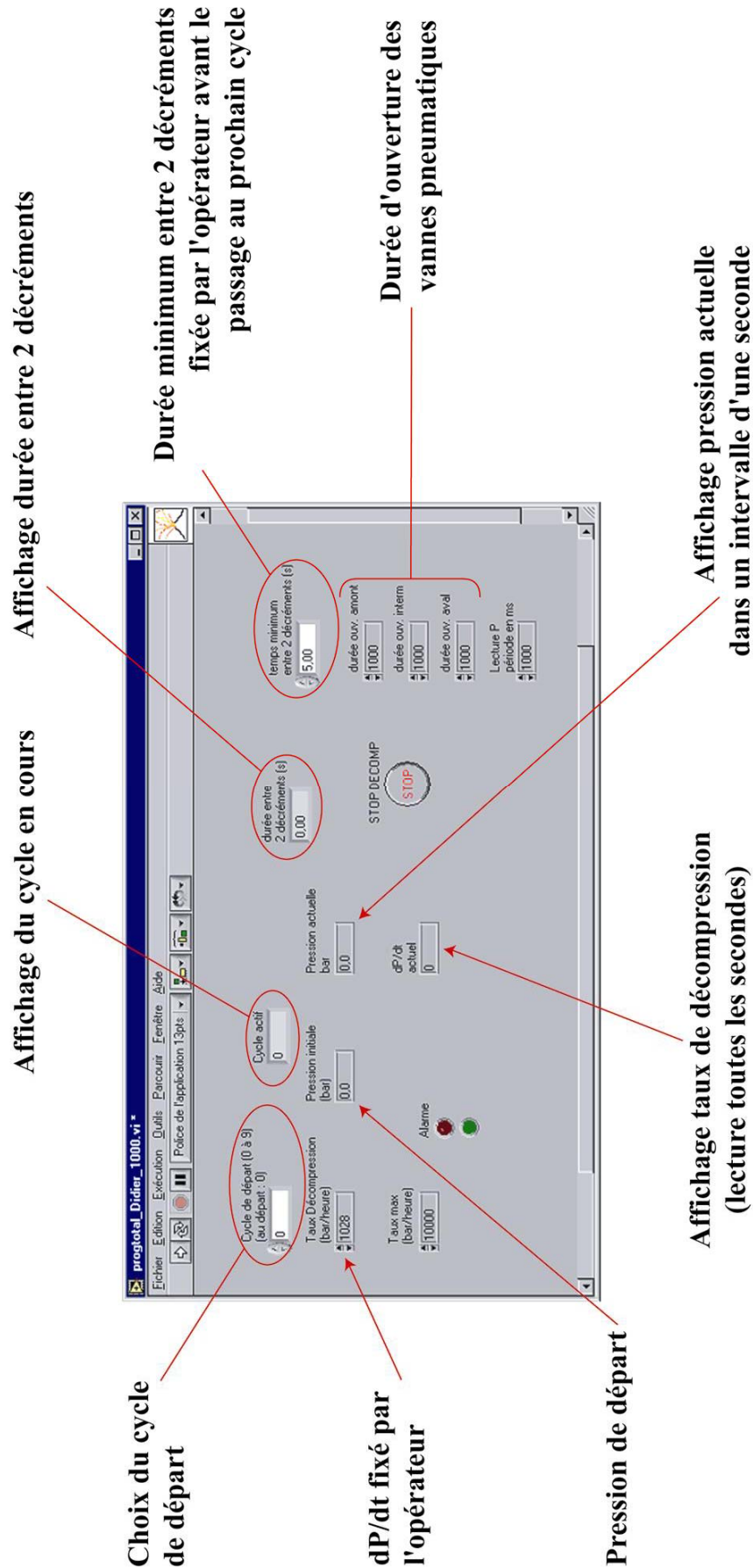


Figure II-14 : Interface du programme de décompression automatisée sur le logiciel LabVIEW® 5.1. Tous les paramètres sont gérés et fixés à partir de cette fenêtre au début de chaque expérience.

II.4.3.2) Software

Le code informatique qui pilote le système de décompression programmée a été écrit en langage de programmation graphique LabVIEW® 5.1 (National Instruments Corporation) par Laporte et al. (2000) et de Jonghe (2001). Actuellement il ne permet que de traiter les décompressions à taux constant, mais des routines peuvent être incorporées pour produire des trajets de décompression non linéaires (par exemple, pour simuler une accélération du magma à faible profondeur). La face-avant (en quelque sorte, le panneau de commande) du programme est illustrée sur la Figure II-14. L'opérateur entre d'abord le taux de décompression visé $|dP/dt|$ puis contrôle une série de paramètres techniques (les valeurs standard sont entre parenthèses ; de légers ajustements peuvent être nécessaires en fonction du taux de décompression ou de la pression initiale de l'expérience) : (i) la période de lecture de la pression (1 s) ; (ii) la durée d'ouverture des vannes (1 s sauf pour le cycle no. 0 pour lequel elle est seulement de 500 ms) ; (iii) la durée minimale, Δt_{\min} , entre deux décréments de pression (5 s) ; et (iv) le cycle de décompression qui doit être activé en premier au moment du lancement du programme. Normalement, les premiers décréments de pression sont réalisés avec le cycle no. 0 qui correspond à la même séquence d'événements que le cycle no. 1 (Tableau II-3) mais avec une durée d'ouverture des vannes divisée par deux : 500 ms au lieu de 1 s. On peut ainsi réduire de manière significative les ΔP associés aux premières séquences de décompression (cet effet est lié au fait que le sas ne peut pas se remplir ou se vider complètement avec une durée d'ouverture des vannes réduite à 500 ms).

Lorsque l'expérience est lancée, le programme fait d'abord une mesure de la pression initiale, P_0 , puis il exécute le premier décrément de pression (en utilisant le cycle no. 0), ce qui définit le temps zéro, t_0 , de l'expérience. A partir de cet instant, le système mesure la pression, $P(t)$, toutes les secondes et il calcule le rapport $|[P(t) - P_0]/[t - t_0]|$. Juste après le décrément de pression, ce rapport est beaucoup plus large que la valeur cible $|dP/dt|$, mais sa valeur diminue au cours du temps et finalement passe sous $|dP/dt|$: à cet instant, le programme exécute un nouveau décrément de pression, et ainsi de suite jusqu'à l'arrêt de l'expérience. La procédure de trempe est manuelle : lorsque la pression visée est atteinte, l'opérateur coupe le circuit de l'électroaimant pour provoquer la trempe rapide de l'échantillon, puis il arrête le programme.

Pour un cycle de décompression donné, le décrément ΔP ainsi que l'intervalle de temps Δt entre deux décréments successifs diminuent avec la diminution de pression (Equation 2). A un certain point, il devient nécessaire de passer au cycle de décompression suivant (c'est-à-dire, à un sas de volume effectif supérieur) ; en effet, Δt doit toujours rester nettement supérieur à la

durée d'une séquence de décompression (1.5 s pour le cycle no. 0 et 3 s pour le cycle no. 1, par exemple). Dans le code, on a entré une condition pour forcer le système à passer au cycle suivant lorsque Δt devient inférieur à une valeur critique Δt_{\min} . Dans les expériences à 100 MPa/hr, la valeur de Δt_{\min} est réglée à 5 s, ce qui équivaut à un décrement minimal de pression de ≈ 0.14 MPa. L'enregistrement d'une décompression expérimentale à 10 MPa/hr est reproduit sur la Figure II-15 (de Jonghe, 2001).

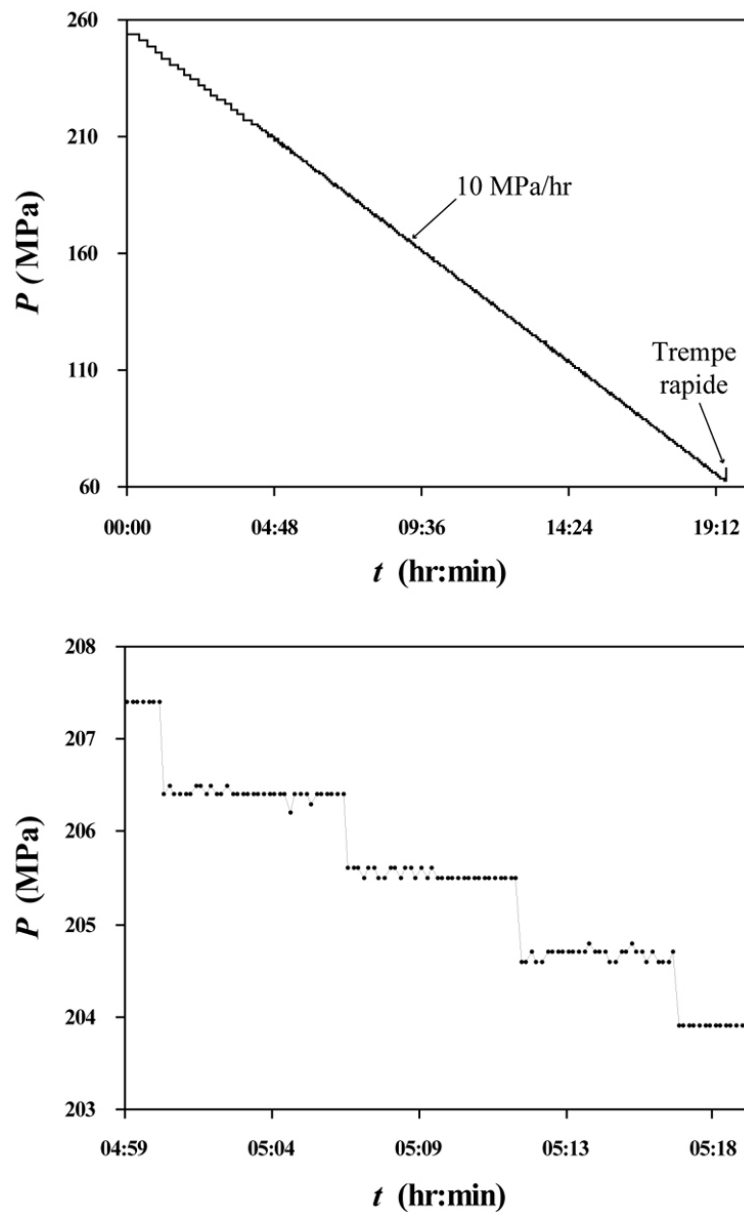


Figure II-15 : **a** Pression en fonction du temps dans une expérience de décompression avec un taux de 10 MPa/hr, une pression initiale de 253 MPa et une pression de trempe de 62.3 MPa. **b** Détail du trajet de décompression par paliers, avec des décrements de pression de ≈ 0.9 MPa.

II.4.3.3) Performances du dispositif de décompression programmée

Le système de décompression programmée a été conçu pour reproduire l'ascension des magmas acides à intermédiaires dans des conditions de P , T , et dP/dt proches des conditions naturelles. Les vitesses d'ascension des magmas acides à intermédiaires sont comprises entre 1mm/s et 10 m/s, ce qui correspond à des taux de décompression de 0.1 à 1000 MPa/hr (e.g., Rutherford et Gardner, 2000). Le taux de décompression maximal atteint avec le système de décompression programmée est de 600 MPa/hr (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). Au-delà de 600 MPa/hr, les cadences d'ouverture et de fermeture des vannes deviennent trop élevées et il est préférable de travailler en mode manuel. Il n'y a pas de limite absolue du côté des faibles taux de décompression puisqu'il suffit d'allonger la durée entre deux décréments de pression successifs pour réduire $|dP/dt|$. Ainsi on peut raisonnablement descendre jusqu'à ≈ 1 MPa/hr (soit une décompression de 100 MPa sur 1 semaine), voire jusqu'à 0.1 MPa/hr si la décompression totale est ≤ 100 MPa. Cependant les essais réalisés à des taux de décompression relativement faibles (10-100 MPa/hr) ont mis en évidence des artefacts expérimentaux liés entre autres à des pertes en volatils à la périphérie des échantillons (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). Moyennant quelques petites adaptations techniques pour les expériences à très faible $|dP/dt|$, on est donc en mesure de reproduire la gamme entière des taux de décompression subis par les magmas acides à intermédiaires lors de leur remontée vers la surface.

Par principe, la technique de décompression retenue produit un trajet P - t discontinu (Figure II-15). Ce caractère discontinu est surtout marqué à haute pression avec des décréments de pression de ≈ 2 MPa. Avec la diminution de pression, ΔP passe rapidement en dessous de 1 MPa (par exemple, $\Delta P \approx 0.9$ MPa à $P \approx 200$ MPa ; Figure II-15b), puis se stabilise à 0.2-0.3 MPa. Outre la réduction du volume effectif du premier sas, nous avons utilisé différentes astuces pour réduire les premiers décréments de pression, comme diviser par 2 le temps d'ouverture des vannes dans le cycle no. 0 ou monter un ou deux autoclaves en ligne en plus de l'ACETR afin d'augmenter le paramètre V dans l'équation 2 et donc de diminuer ΔP . Quoiqu'il en soit, ces premiers ΔP un peu élevés n'ont pas d'incidence sur notre travail puisque les processus étudiés se produisent à des pressions très inférieures à la pression de départ des expériences.

II.5) TECHNIQUES ANALYTIQUES

En fin d'expérience, l'échantillon est extrait de sa capsule et cassé d'un coup sec en deux morceaux à l'aide d'une lame aiguisée. Une première étude du verre est réalisée à la loupe binoculaire pour établir la présence ou l'absence de bulles et pour contraindre la pression de nucléation. Ensuite les échantillons sont soumis à une batterie de techniques analytiques, le plus souvent dans l'ordre suivant (toutes les techniques n'ont pas été appliquées à tous les échantillons) : (i) microscopie optique (lumière transmise) ; (ii) microscopie électronique à balayage (observation des surfaces de fracture et des surfaces polies) ; (iii) microanalyse à la sonde électronique (éléments majeurs, Cl, F, S) ; (iv) microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (concentrations en volatils) ; et (v) analyse d'images (quantification des textures). On a aussi utilisé la diffraction de rayons X pour caractériser l'état des tampons d'oxygène dans les expériences de saturation en volatils. Ces techniques analytiques et les procédures de préparation des échantillons sont décrites ci-dessous (la diffraction de rayons X est décrite en annexe).

II.5.1) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les microphotographies ayant servi de support à l'étude texturale et statistique des charges expérimentales ont été prises sur le microscope électronique à balayage (MEB) du Laboratoire Magmas et Volcans. C'est un MEB de type JEOL 5910 LV couplé à un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) de type SPIRIT/PGT. Grâce au système SPIRIT, on peut faire des analyses chimiques qualitatives ponctuelles, ainsi que des cartographies chimiques multi-élémentaires. Deux types d'observation ont été réalisées au MEB (Figure II-16) :

(1) On a d'abord observé les surfaces de fracture des échantillons vésiculés (juste couvertes d'une métallisation carbone) en imagerie des électrons secondaires. Ce mode donne une image de la topographie de l'échantillon, ce qui facilite la mise en évidence de possibles hétérogénéités dans le verre et l'identification des principales caractéristiques texturales des bulles (forme, figures de coalescence, relations bulles/cristaux).

(2) Puis on a observé les surfaces polies et métallisées des échantillons soit en imagerie des électrons secondaires, soit en imagerie des électrons rétrodiffusés. Ce dernier mode d'observation donne une information compositionnelle de la surface étudiée : plus le poids atomique moyen d'une phase est élevée, plus elle est claire sur l'image. Ainsi, dans nos échantillons, les oxydes de fer apparaissent en blanc, la matrice vitreuse en gris et les bulles

remplies de résine en noir. Plusieurs microphotographies ont été prises pour chaque échantillon et ont servi de base à la quantification des paramètres texturaux par analyse d'images (densité numérique de bulles, distribution de taille des bulles, etc.). Des essais préliminaires ont montré que les électrons secondaires convenaient bien dans le cas des échantillons à faible vésicularité. Au contraire, dans le cas des échantillons à forte vésicularité, dans lesquels les bulles ont été préalablement imprégnées de résine pour consolider leurs parois (voir ci-dessous), l'imagerie des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir des images de meilleure qualité (c'est-à-dire avec un meilleur contraste entre bulles et verre).

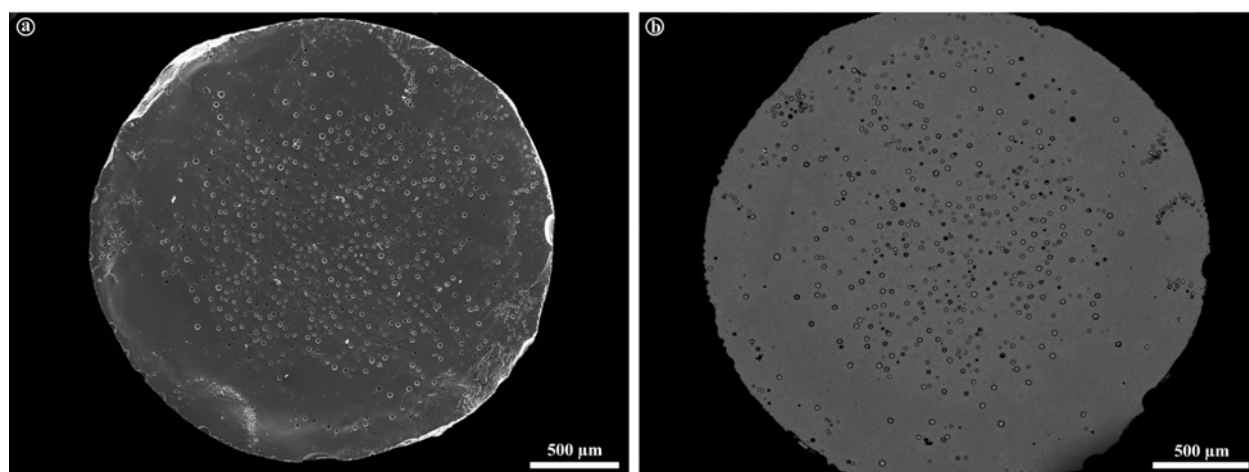


Figure II-16 : Microphotographies électroniques de l'échantillon expérimental GDMgt#4 ($dP/dt = 1000$ kPa/s ; $P_F = 99.7$ MPa) prises : (a) en électrons secondaires sur surface de fracture et (b) en électrons rétrodiffusés sur surface polie.

Pour la préparation des sections polies, les échantillons expérimentaux ont été inclus dans une résine epoxy (Epofix™ de Struers), imprégnés sous vide, puis amenés à l'affleurement par abrasion manuelle sur des tapis de prépolissage en carbure de silicium. Le polissage est effectué avec une polisseuse automatique et des suspensions diamantées de granulométrie 6, 3 et enfin $\frac{1}{4}$ de micron. Pour les échantillons les plus vésiculés dans lesquelles les bulles sont séparées par des parois de verre très fines et très fragiles, il a été parfois nécessaire de ré-imprégner l'échantillon d'une goutte de résine et de le placer sous vide de façon à aspirer la résine au fond des bulles et à consolider leurs parois. Lors du polissage final, les textures sont ainsi mieux préservées, ce qui réduit considérablement certains problèmes rencontrés au cours de l'analyse d'images, tels que les problèmes liés à l'interprétation des figures de coalescence.

II.5.2) ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS ET VOLATILS A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE.

II.5.2.1) Conditions analytiques

Des analyses chimiques ponctuelles des échantillons polis et métallisés au carbone ont été réalisées par spectrométrie de dispersion des longueurs d'onde des rayons X (WDS : wavelength dispersive X-ray spectrometry) avec la microsonde CAMECA SX-100 du Laboratoire Magmas et Volcans. Quatre spectromètres et huit cristaux monochromateurs permettent de diffracter séquentiellement les photons X émis par un échantillon bombardé par un faisceau incident d'électrons, puis de les envoyer sur un détecteur (compteur à flux gazeux). Les standards utilisés pour la calibration des spectromètres sont des minéraux naturels ou synthétiques dont la composition est parfaitement connue. Ce sont une albite pour le silicium et le sodium, une orthose pour le potassium, une forstérite pour le magnésium, une wollastonite pour le calcium, des oxydes (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnTiO_3) pour le fer, l'aluminium, le titane et le manganèse, une scapolite pour le chlore, le verre basaltique ALV981R23 pour le soufre et une apatite pour le fluor.

Les éléments majeurs dans les minéraux et les verres ont été analysés avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de 8 nA et des temps de comptage de 10 secondes pour tous les éléments exceptés le manganèse (30 s) et l'aluminium (20 s). Pour les cristaux, on a utilisé un faisceau d'électrons "ponctuel". Dans le cas des verres, le faisceau a été défocalisé à 20 μm pour minimiser les pertes en alcalins par diffusion (potassium et surtout sodium). Les grandes plages vitreuses présentes dans nos échantillons permettent un tel élargissement et la perte en alcalins peut alors être considérée comme négligeable (Hunt and Hill, 2001).

Le chlore, le fluor et le soufre qui sont présents en faible quantité dans nos roches de départ et nos charges expérimentales ont été analysés séparément des autres éléments selon une procédure particulière. Pour ces trois éléments, on a utilisé une tension d'accélération de 15 kV, un courant de 80 nA, des temps de comptage de 200 secondes pour S et Cl, et 400 secondes pour F. La taille du faisceau a été portée à 20 μm . Les temps totaux de comptage (pic + bruit de fond) étant très longs, ceux-ci ont été divisés en plusieurs périodes d'analyse de 40 secondes séparées par des périodes de repos d'une vingtaine de secondes, de manière à limiter l'échauffement de la zone analysée et la volatilisation des éléments.

II.5.2.2) Précision des analyses et erreurs analytiques

Toutes les analyses font l'objet, dans un premier temps, d'une correction interne de la machine appelée correction ZAF. Ensuite, la détermination des erreurs et des limites de détection pour chaque élément analysé a été estimée à partir d'une étude statistique (Ancey et al., 1978).

Cette étude définit, à partir des conditions analytiques de chaque élément analysé, une précision de 2σ (intervalle de confiance de 95%) sur les résultats d'analyse. Les informations prises en compte sont le temps de comptage total, le nombre de coups par seconde sur le pic de l'échantillon et son bruit de fond, et les mêmes informations sur le pic du standard et son bruit de fond. De la même façon, les temps de comptage totaux, le nombre de coups par seconde pour le bruit de fond de l'échantillon, la concentration de l'élément dans le standard ainsi que le nombre de coups par seconde pour le pic et le bruit de fond dans le standard permettent l'estimation des limites de détection de chaque élément dans nos échantillons (Tableau II-4).

	Erreurs sur l'analyse des verres	Erreurs sur l'analyse des oxydes	Limites de détection
SiO ₂	1	-	0,036
TiO ₂	57-100	3	0,059
Al ₂ O ₃	1,6	-	0,330
FeO	8-17	1	0,080
MnO	5-52	-	0,087
MgO	48-88	-	0,029
CaO	9-22	-	0,069
Na ₂ O	5,3-5,4	-	0,059
K ₂ O	5,4-6,9	-	0,081
S	100	-	0,007
Cl	3,3	-	0,005
F	14,3	-	0,020

Tableau II-4 : Erreurs analytiques (en %) et limite de détection (en % pds) pour les analyses réalisées à la microsonde électronique en fonction des différentes phases et des éléments étudiés suivant les gammes de concentration rencontrées (Ancey et al., 1978). - : non déterminé.

II.5.3) ANALYSE DES VOLATILS PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

II.5.3.1) Principe de la spectrométrie FTIR

Les teneurs en volatils dissous (H₂O, OH⁻, CO₂) dans les verres rhyolitiques ont été analysées avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) BRUKER de type VERTEX 70 couplé à un microscope Hypérion. Basée sur le principe d'absorption d'un

rayonnement électromagnétique par la matière, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectrometry) permet de réaliser des analyses ponctuelles et non destructrices des teneurs en H_2O , OH^- et CO_2 dans les échantillons silicatés. C'est l'interaction entre les radiations d'un faisceau infrarouge avec les liaisons chimiques inter-atomiques qui est à l'origine de l'absorption. En effet, si l'on prend l'exemple d'une molécule d'eau, deux atomes d'hydrogène reliés à un atome d'oxygène peuvent être animés par des mouvements de vibration de deux types (Figure II-17) : (i) vibration d'élongation, soit symétrique lorsqu'il y a allongement ou raccourcissement simultané des liaisons, soit asymétrique lorsque il y a étirement d'une liaison et raccourcissement de l'autre ; et (ii) vibration de déformation lorsqu'il y a variation de l'angle des liaisons.

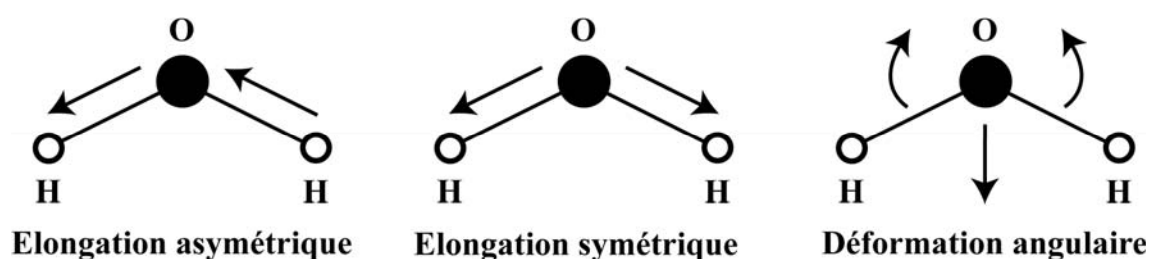


Figure II-17 : Schéma des différents types de vibrations d'une molécule d'eau.

Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique émis dans le domaine de l'infrarouge irradie une molécule, si la longueur d'onde électromagnétique de la source lumineuse est voisine de celle de la vibration des liaisons de la molécule, une interaction se crée et cette dernière va absorber le rayonnement. La molécule fonctionnant comme un dipôle électrique, l'énergie de la composante électrique de l'onde lumineuse sera transmise aux liaisons. Après traversée de l'échantillon, une diminution de l'intensité transmise sera enregistrée dans les longueurs d'onde absorbées par la matière. Le spectromètre FTIR permet de mesurer les longueurs d'onde absorbées et l'intensité de ces absorptions après transmission du faisceau à travers l'échantillon. Le faisceau balaye tout un domaine de longueurs d'onde ($1.25 - 25 \mu\text{m}$) et les résultats sont présentés sous la forme de spectres d'absorption montrant l'absorbance en fonction du nombre d'onde (8000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}). Le nombre d'onde correspond aux nombres d'oscillations par unité de longueur, il est donc inversement proportionnel à la longueur d'onde ($\nu = 1/\lambda$ avec ν le nombre d'onde et λ la longueur d'onde).

Dans un spectromètre à transformée de Fourier, les radiations issues de la source sont dirigées vers un interféromètre de Michelson où chaque longueur d'onde du faisceau va être

modulée à une fréquence différente. Le faisceau vient donc frapper une séparatrice (film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr) où il va être divisé en deux. Une partie est dirigée vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile dont la distance au séparateur varie. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés et des interférences apparaissent selon la position du miroir mobile. Le faisceau traverse ensuite l'échantillon où les absorptions interviennent, puis il est récupéré par un détecteur.

Le signal transmis au cours du temps par le détecteur apparaît sous la forme d'un interférogramme. Celui-ci est converti par un calcul géré informatiquement appelé transformée de Fourier. Le résultat obtenu est un spectre d'absorption (ou de transmission), où sont représentées les intensités de l'absorbance (A) en fonction du nombre d'onde $\nu=1/\lambda$ (en cm^{-1}) (Figure II-18).

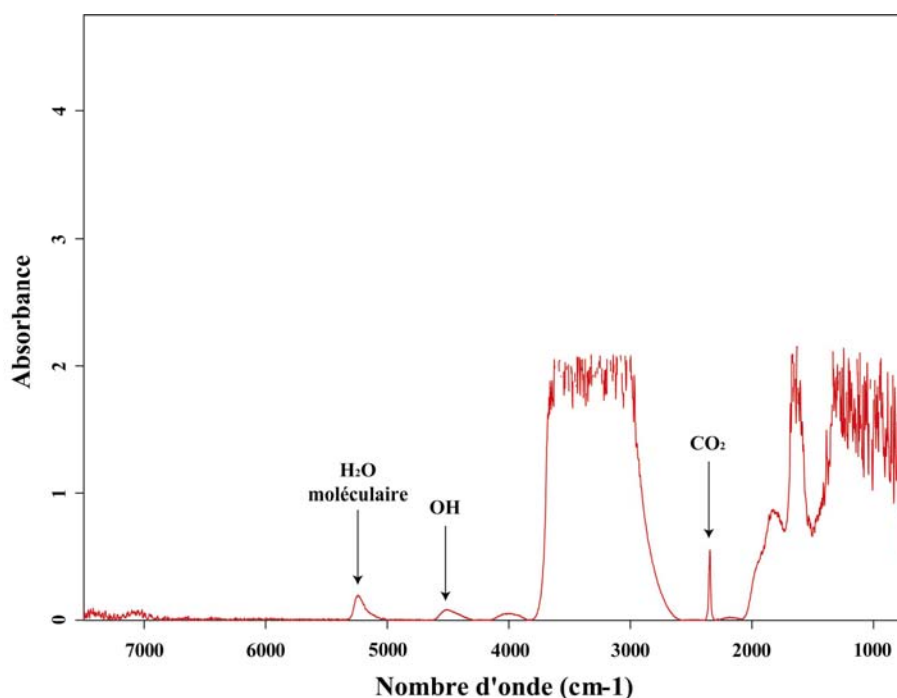


Figure II-18 : Spectre d'absorption en fonction du nombre d'onde du verre rhyolitique NGD#33. La concentration en eau est déterminée à partir de la hauteur des pics de l'eau moléculaire (5245 cm^{-1}) et des ions hydroxydes (4510 cm^{-1}), et la concentration en dioxyde de carbone à partir de la hauteur du pic du CO_2 à 2350 cm^{-1} . Le pic observé entre 2600 et 3800 cm^{-1} correspond à un pic d'absorption des ions hydroxydes, celui-ci est marqué par une saturation du signal indiquant une absorption complète du faisceau infrarouge.

La transmittance correspond au rapport entre l'intensité mesurée par le détecteur après le passage du faisceau infrarouge à travers l'échantillon (I) et l'intensité initiale de celui-ci (I_0), pour toute la gamme de longueur d'onde étudiée.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

L'absorbance est donc définie par le logarithme de l'inverse de la transmittance.

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

II.5.3.2) Préparation des échantillons

Les verres destinés à l'analyse infrarouge nécessitent une préparation complexe car ils doivent se présenter sous la forme de sections à deux faces polies. Les verres rhyolitiques sont dans un premier temps inclus et imprégnés sous vide dans la résine epoxy, puis polis suivant la même procédure que pour l'observation au MEB ou l'analyse à la microsonde. Chaque échantillon est ensuite carotté puis la face polie est collée avec de la superglue sur une lame de verre. L'étape suivante consiste à réduire l'épaisseur de l'échantillon à une valeur optimale pour l'analyse FTIR (voir ci-dessous). Après polissage de la deuxième face, l'échantillon est décollé de la lame mince puis nettoyé dans l'acétone. Finalement, son épaisseur est mesurée à $\pm 3 \mu\text{m}$ avec un micromètre analogique.

L'épaisseur optimale est fonction de la transparence de l'échantillon au rayonnement infrarouge d'une part, et de sa teneur en volatils d'autre part. Au cours de notre étude, nous avons testé différentes épaisseurs afin d'observer les variations des résultats analytiques en termes de rapport d'absorption et hauteur de pic à intégrer. Une épaisseur e d'environ $400 \mu\text{m}$ est un bon compromis sachant que l'erreur analytique est fortement dépendante de la précision relative de mesure sur l'épaisseur de l'échantillon (l'erreur relative sur l'épaisseur passe de 3 % pour $e = 100 \mu\text{m}$ à 0,75 % pour $e = 400 \mu\text{m}$).

II.5.3.3) Conditions analytiques, précisions et erreurs des mesures

Le spectromètre opère dans une gamme spectrale de 8000 à 400 cm^{-1} avec un miroir semi-réfléchissant en bromure de potassium (KBr) et un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride). La source de lumière émettant dans les gammes du moyen infrarouge (MIR) est un globalar (pièce en carbure de silicium en forme de U). Les analyses sont faites sur une surface

carrée d'environ $40 \times 40 \mu\text{m}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons doubles polis sont placés sous le microscope et déposés sur un plot en KBr transparent au rayonnement infrarouge. Une protection cylindrique en verre est positionnée autour de l'échantillon afin de limiter les variations de composition de l'atmosphère en H_2O et CO_2 . Une séance d'analyses est toujours précédée d'une série de 100 mesures de référence afin d'estimer le bruit de fond, c'est-à-dire les teneurs en vapeur d'eau et dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Ensuite les spectres d'absorption de nos échantillons sont acquis, chaque spectre étant la moyenne de 300 mesures sur une durée d'environ 2 à 3 minutes. La mesure du bruit de fond est régulièrement répétée pour contrôler sa stabilité.

Un traitement est appliqué aux spectres bruts pour extraire les teneurs en H_2O moléculaire, OH^- et CO_2 . Chaque spectre d'absorbance subit d'abord une correction pour soustraire la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone atmosphériques. Ensuite, les hauteurs des pics d'absorbance situés à 5245 , 4510 et 2350 cm^{-1} (H_2O moléculaire, OH^- et CO_2 , respectivement) sont mesurées à l'aide du logiciel OPUS, après correction de la ligne de base.

Afin de transformer l'absorbance en concentration molaire puis massique, on utilise la relation suivante :

$$A = \varepsilon \times C_{\text{mol}} \times e$$

où A est l'absorbance, ε le coefficient d'absorption molaire de la molécule (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), C_{mol} la concentration molaire (en mol.L^{-1}) et e l'épaisseur de l'échantillon (en cm). Nous avons utilisé les valeurs suivantes pour les coefficients d'absorption molaire (Newman et al., 1986 ; Blank, 1993) : $1.61 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le pic à 5245 cm^{-1} , $1.73 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le pic 4510 cm^{-1} et $1077 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le pic à 2350 cm^{-1} . Pour passer de la concentration molaire à la fraction massique, C_{mass} , on utilise la relation :

$$C_{\text{mass}} = C_{\text{mol}} \times \frac{M}{\rho}$$

où M est la masse molaire de la molécule (en g.mol^{-1}) et ρ la masse volumique du verre rhyolitique (en kg/m^3 ou en g/L). La masse volumique d'un verre rhyolitique est d'environ 2355 kg/m^3 dans le cas anhydre et elle décroît de 12.5 kg/m^3 par pourcent pondéral d'eau dissout dans le verre (Gardner, 1999 ; Mangan, 2000). Compte tenu des modèles de solubilité en eau dans les liquides granitiques et des pressions de nos expériences de saturation, nos verres expérimentaux ont des teneurs en eau de $\approx 6 \%$ pds, ce qui correspond à $\rho \approx 2280 \text{ kg/m}^3$.

Enfin, la fraction massique d'eau totale dissoute dans le verre rhyolitique est estimée en réalisant la somme des fractions massiques calculées d'eau moléculaire (H_2O) et ions hydroxyles (OH^-) présents dans le magma.

L'erreur analytique est évaluée à ± 0.2 % pds pour H_2O et ± 20 ppm pour le CO_2 . Les deux principales contributions à ces erreurs sont : (i) l'erreur sur l'épaisseur de l'échantillon (± 3 μm) ; et (ii) l'incertitude sur le coefficient d'absorption molaire pour le pic de l'eau moléculaire à 5245 cm^{-1} ($1.61 \pm 0.05\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

II.5.4) ANALYSE D'IMAGE SUR LE LOGICIEL IMAGE J.

Les paramètres texturaux des "ponces" expérimentales ont été quantifiés par analyse d'images (sauf pour les échantillons avec un petit nombre de bulles pour lesquels les mesures ont été faites directement au microscope optique). L'extraction de toutes les informations texturales nécessite des clichés de départ de grande qualité, répondant aux critères suivants :

- (1) La surface de l'échantillon ne doit pas avoir été dégradée lors du processus de polissage (arrachement d'éclats de verre sur le bord des bulles, destruction des parois entre bulles voisines) ; l'injection de résine dans les bulles par imprégnation sous vide juste avant le polissage final permet de minimiser ce problème.
- (2) Le grossissement des images doit être suffisant pour permettre l'analyse de toutes les bulles, y compris les plus petites. En général, des photographies à différents grossissements ont été prises pour chaque échantillon : d'abord une image à faible grossissement pour avoir une vue d'ensemble de la surface polie ; puis une série d'images à plus fort grossissement, ajusté de telle sorte que le nombre de bulles sur la prise de vue soit de l'ordre de la centaine (avec un format standard de 2048×1536 pixels, même les bulles les plus petites sont alors représentées par un nombre de pixels suffisant). Chaque bulle est formée d'un nombre minimal de pixels compris entre 500 et 1000 et peut atteindre plusieurs dizaines de milliers.
- (3) Le contraste des images doit être ajusté de telle sorte qu'une phase donnée (verre, bulles, cristaux) ait un niveau de gris le plus homogène possible et qu'il n'y ait pas de recouvrement de niveau de gris ou un recouvrement minimum entre deux phases différentes. En jouant sur la vitesse de balayage et les paramètres d'intégration (par exemple, le nombre de passages du faisceau électronique sur un pixel donné avant le calcul du niveau de gris moyen), on peut obtenir un fort contraste et une haute résolution tout en réduisant le grain de l'image (c'est-à-dire l'hétérogénéité de niveau de gris d'une phase donnée).

Avant l'analyse d'images proprement dite, les images sont binarisées à l'aide du logiciel de traitement d'images Photoshop®, le but étant d'obtenir une image binaire avec les bulles en noir et le verre en blanc (Figure II-19 a-b). C'est dans cette étape que l'image est éventuellement retouchée manuellement pour réparer les dégâts du polissage ; les précautions prises dans la préparation des échantillons ont permis de réduire au minimum ces retouches. Les images sont ensuite analysées à l'aide du logiciel *ImageJ* développé par la branche recherche du National Institute of Mental Health (National Institute of Health, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>). L'échelle de l'image est d'abord définie en entrant la taille d'un pixel en μm . Ensuite le logiciel identifie toutes les bulles, leur affecte un numéro (Figure II-19c), puis calcule pour chacune son grand axe, son petit axe, son périmètre, et sa surface ; la surface de la zone analysée est aussi enregistrée. Les mesures sont stockées dans un fichier Excel.

A partir de ces mesures, on calcule la taille de chaque bulle puis on calcule les paramètres globaux suivants : diamètre moyen des bulles et distribution de taille des bulles (en section 2D), vésicularité et densité numérique de bulles (il s'agit à ce stade d'une densité surfacique). Le diamètre d_{2D} de chaque (section de) bulle est calculée à partir de la surface S mesurée par ImageJ, en faisant l'hypothèse d'une forme circulaire :

$$d_{2D} = 2 (S/\pi)^{1/2}$$

Sauf exception, l'hypothèse circulaire est parfaitement acceptable dans nos échantillons car les bulles ne sont pas déformées.

La vésicularité 2D de l'échantillon est calculée en sommant la surface de toutes les bulles et en divisant par la surface totale analysée. Comme les bulles ne sont pas déformées et orientées et qu'elles sont réparties de façon uniforme, on peut admettre que la vésicularité vraie (3D) est égale à la vésicularité 2D. Les densités numériques de bulles que nous utilisons dans cette étude sont définies comme les nombres de bulles par unité de surface de liquide (en 2D) ou par unité de volume de liquide (en 3D). La densité numérique de bulles en section, n_{2D} , est égale à :

$$n_{2D} = N/s_L$$

où N est le nombre total de bulles et la surface du liquide, s_L , est obtenue par soustraction de la surface cumulée des bulles à la surface totale analysée.

Une source d'erreur dans la mesure des surfaces en analyse d'images vient du fait qu'un pixel à cheval sur la bulle et sa matrice sera attribué à l'une ou à l'autre phase, au lieu d'être partagé. L'incertitude associée dépend principalement de la taille de la bulle (en nombre de pixels), comme on peut le voir en considérant le cas (peu réaliste) d'une bulle carrée : dans

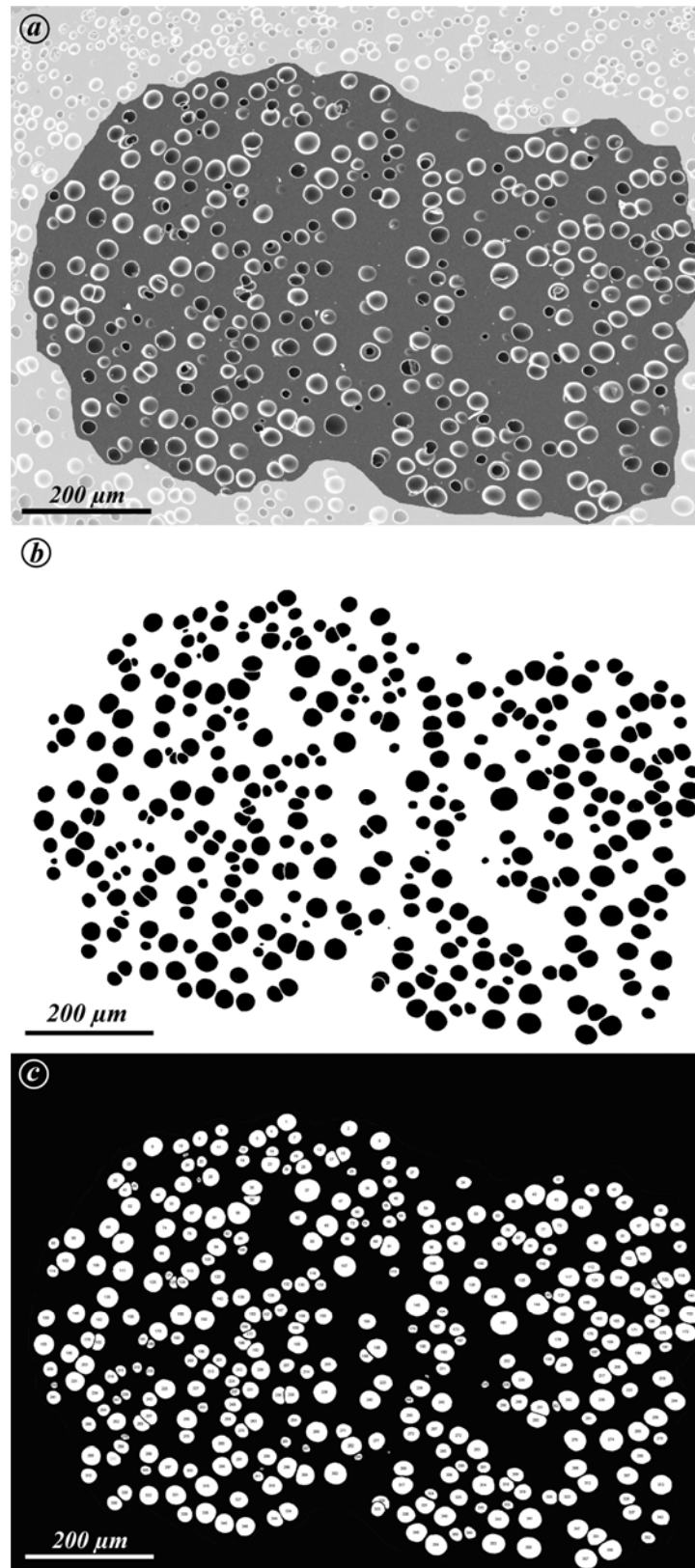


Figure II-19 : a) Microphotographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'expérience de décompression NGD#32 avant traitement (seule la zone en gris sombre est analysée). b) Image binaire obtenue après traitement par le logiciel Photoshop. c) Image finale obtenue après analyse par le logiciel ImageJ : toutes les bulles ont été identifiées, numérotées et mesurées.

l'option basse, tous les pixels limitrophes sont attribués à la matrice et la bulle a une surface de $p \times p$ pixels ; dans l'option haute, ils sont attribués à la bulle et la surface devient $(p+2) \times (p+2)$ pixels. Le passage de l'option basse à l'option haute correspond à une augmentation de surface de 14.25 % pour $p = 25$, mais de seulement 2.25 % pour $p = 175$ (valeurs de p représentatives des petites et des grosses bulles observées dans nos images). En pratique, le contour de la bulle sur l'image binaire doit se situer quelque part entre l'option basse et l'option haute de telle sorte que l'incertitude sur la surface des bulles peut être estimée à environ ± 7 % pour les petites bulles et ± 1 % pour les grosses bulles.

Pour ce qui est de la vésicularité et de la densité numérique de bulles, l'incertitude est liée en grande partie à l'estimation de la surface totale analysée. Deux cas extrêmes peuvent être distingués. Lorsque les bulles sont très nombreuses (cas des expériences de décompression rapide à 1000 kPa/s : jusqu'à 1000 bulles analysées), on peut tracer précisément le contour de la zone vésiculée et l'erreur sur la surface totale est ≤ 5 %. En revanche, lorsque le nombre total de bulles est faible, moins de 50 dans certaines expériences de décompression lente (167 et 27.8 kPa/s), il est beaucoup plus difficile de délimiter la zone vésiculée et l'erreur sur la surface analysée peut dépasser 50 % dans les cas les plus défavorables.

II.5.5) TRANSFORMATION DES DONNEES 2D EN 3D.

L'analyse d'images prises au MEB permet donc de déterminer les valeurs des paramètres texturaux (diamètre, distribution de taille, vésicularité et densité numérique de bulles) en 2 dimensions (voir paragraphe II.5.1). Ces résultats donnent une information de surface et limitent l'interprétation à la section analysée. Pour pouvoir discuter les échantillons dans leur ensemble, les paramètres texturaux doivent être traduits en 3 dimensions. Le passage des paramètres 2D à 3D est réalisé grâce à un calcul statistique basé sur la méthode de Schwartz-Saltikov (1967). Cette méthode prend en compte la probabilité d'une bulle d'être recoupée par un plan en fonction de sa taille ; elle permet ainsi de remonter à la distribution de tailles de bulles et aux différents paramètres texturaux en 3 dimensions.

Le traitement statistique utilise les mesures des diamètres (D_{2D}) calculées pour chaque échantillon expérimental et nécessite plusieurs étapes :

(1) Pour chaque échantillon, on répartit les diamètres 2D dans un nombre précis de classes de tailles équivalentes ; typiquement nous avons choisi de fixer le nombre de classes à 5 pour déterminer la vésicularité et la densité numérique de bulles par unité de volume de liquide. Pour calculer les diamètres moyens des bulles avec une meilleure précision, le nombre de classes peut

être porté à 10 en fonction du nombre de bulles analysées (le nombre de classes augmentant avec le nombre de bulles analysées). Ce choix est critique car, si l'on choisit un nombre trop important, certaines classes sont vides ou contiennent peu de bulles, et le calcul du diamètre moyen peut être biaisé. De la même façon, si le nombre de classes est trop faible, les bulles se répartissent en deux ou trois classes, et le diamètre moyen estimé sera juste mais peu précis.

(2) Les paramètres texturaux sont ensuite déterminés avec le programme « CSD corrections 1.37 » écrit et détaillé par Michael D. Higgins (Higgins M.D., 2000, 2002). Les paramètres introduits dans le programme sont : le diamètre de chaque bulle, la surface totale analysée et la taille des classes. Initialement, le programme de Higgins a été créé pour la détermination des distributions de taille de cristaux, et transformer, de la même façon, des informations 2D en 3D. Cependant, nous pouvons utiliser ce programme, car nos systèmes répondent aux mêmes théories statistiques. Ainsi, deux paramètres sont fixés, la forme des bulles (sphérique) et le type de mesure introduite dans le programme (diamètre de la bulle). La vésicularité (V) et la densité numérique de bulles par unité de volume « total » (n_{3D}) sont directement calculées par le logiciel, le programme fournit également un tableau de distribution de taille des bulles 3D (BSD) indiquant la densité numérique de bulles pour chacune des classes.

(3) Le diamètre moyen des bulles (D_{3D}) est calculé à partir de la distribution de taille pour chaque échantillon, et la densité numérique donnée par Higgins est corrigée en prenant en compte la vésicularité, pour déterminer la densité numérique de bulles par unité de volume « de liquide » qui nous intéresse plus particulièrement pour cette étude.

CHAPITRE III :

NUCLEATION HETEROGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-H₂O

Les effets de la présence de cristaux dans le liquide magmatique sur la vésiculation des magmas sont encore mal connus. Les travaux précurseurs de Hurwitz et Navon (1994) suggèrent qu'en présence de microcristaux de magnétite, les bulles pourraient se former à des degrés de sursaturation en volatils négligeables (≤ 5 MPa au maximum) par nucléation hétérogène. Au contraire, en l'absence de cristaux, les degrés de sursaturation en volatils requis pour la nucléation homogène des bulles sont très élevés : par exemple, 140 MPa pour un système rhyolitique avec 7 % pds d'eau à 800°C (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). Les conditions de la vésiculation (pression d'apparition des bulles, degré de sursaturation en volatils, etc.), et par conséquent le régime d'ascension et d'éruption du magma, pourraient donc varier de manière considérable selon que des phénocristaux sont présents ou pas et selon leur nature. Ce résultat ne s'appuie cependant que sur un petit nombre d'études expérimentales et mérite d'être à la fois consolidé et précisé.

Ce chapitre est consacré à la nucléation hétérogène des bulles d'eau dans le système rhyolite-hématite-H₂O. Ce système n'a pas un intérêt volcanologique direct parce qu'il implique des conditions anormalement oxydantes, mais il est très propice à une étude générale de la cinétique de la nucléation des bulles en présence de cristaux et des effets de la vitesse d'ascension sur cette cinétique. De plus, la comparaison de mes résultats avec ceux de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) dans le cas de la nucléation homogène permet d'établir en quoi les cinétiques de nucléation des bulles en la présence ou en l'absence de cristaux se ressemblent et en quoi elles diffèrent.

III.1) SYNTHESE ET CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART

III.1.1) PROTOCOLE DE SYNTHESE

Pour réaliser des expériences de nucléation hétérogène bien contrôlées, j'ai décidé de préparer des verres de départ répondant aux critères suivants : (i) saturation en eau complète et homogène de l'échantillon ; et (ii) cristallisation dans l'ensemble du verre d'une population de microcristaux d'hématite avec une densité numérique uniforme et reproductible d'une expérience à l'autre. Pour faciliter la comparaison avec les travaux de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004), j'ai choisi de travailler avec la même composition de départ (l'obsidienne de Güney Dag, GD2) et à la même température (800°C) ; la pression expérimentale retenue est de 200 MPa, ce qui correspond à une solubilité de l'eau comprise entre 5.9 et 6.0 % pds (Tamic et al, 2001 ; Zhang et al., 1999). A $P_{H_2O} = 200$ MPa et une fugacité d'oxygène correspondant au tampon Ni-NiO, la phase au liquidus de la rhyolite de Güney Dag est un oxyde de fer, mais la température de liquidus est de seulement $\approx 700^\circ\text{C}$ (Figure III-1 ; dans les expériences résumées sur cette figure, le liquide est appauvri en fer par rapport à la rhyolite de Güney Dag à cause de l'utilisation de capsule en platine). Des expériences préliminaires réalisées par de Jonghe (2001) avaient montré qu'on pouvait stabiliser un oxyde de fer (l'hématite) à 800°C dans la rhyolite de Güney Dag en travaillant dans des conditions beaucoup plus oxydantes que NNO. Pour préparer les verres de départ, j'ai donc choisi d'utiliser le tampon $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ qui correspond à une fugacité d'oxygène très élevée : $\log(f_{O_2}, \text{bar}) = -1,29$ (Huebner, 1971). La saturation des verres de départ s'est faite en deux étapes, avec une première étape en ACI à 1000°C, et une deuxième étape en ACE à 800°C :

(1) *Etape 1*. Les cylindres d'obsidienne ont été chargés dans des capsules en platine de diamètre externe 3 mm, avec un volume d'eau tri-distillée correspondant à 10 % pds pour les expériences IK#1-12 puis 13 % pds pour les expériences Hem#1-9 (l'augmentation du pourcentage d'eau facilite l'extraction du verre à la fin de l'expérience de saturation). Ces capsules ont été chargées par groupe de huit dans le four de l'ACI et traitées à 200 MPa et 1000°C pendant 48 heures ; au cours de cette première phase, on n'utilise pas de capsules externes pour contrôler la fugacité en oxygène, ce qui permet de doubler le nombre de verres pouvant être introduits dans le four. Ce premier traitement à 1000°C a pour objectifs de pré-saturer la rhyolite en eau et d'éliminer tous les microlites, nucléi ou hétérogénéités présents dans l'obsidienne de Güney Dag. J'ai sacrifié quelques unes des capsules pour examiner l'état du verre à la fin de l'étape 1 : les verres sont totalement dépourvus de bulles et de cristaux, transparents et montrent une légère teinte brunâtre.

Cette coloration est le signe d'une oxydation du verre mais qui n'est pas marquée par l'apparition d'une phase cristalline.

(2) *Etape 2.* Après l'étape en ACI, les capsules sont disposées par deux dans une capsule externe en or, avec ≈ 350 -400 mg de tampon Mn_2O_3 - Mn_3O_4 (avec nominale 20 % pds de Mn_3O_4) et 20 mg H_2O . Les capsules doubles sont chargées dans un ACE et traitées à 200 MPa et 800°C pendant 72 heures.

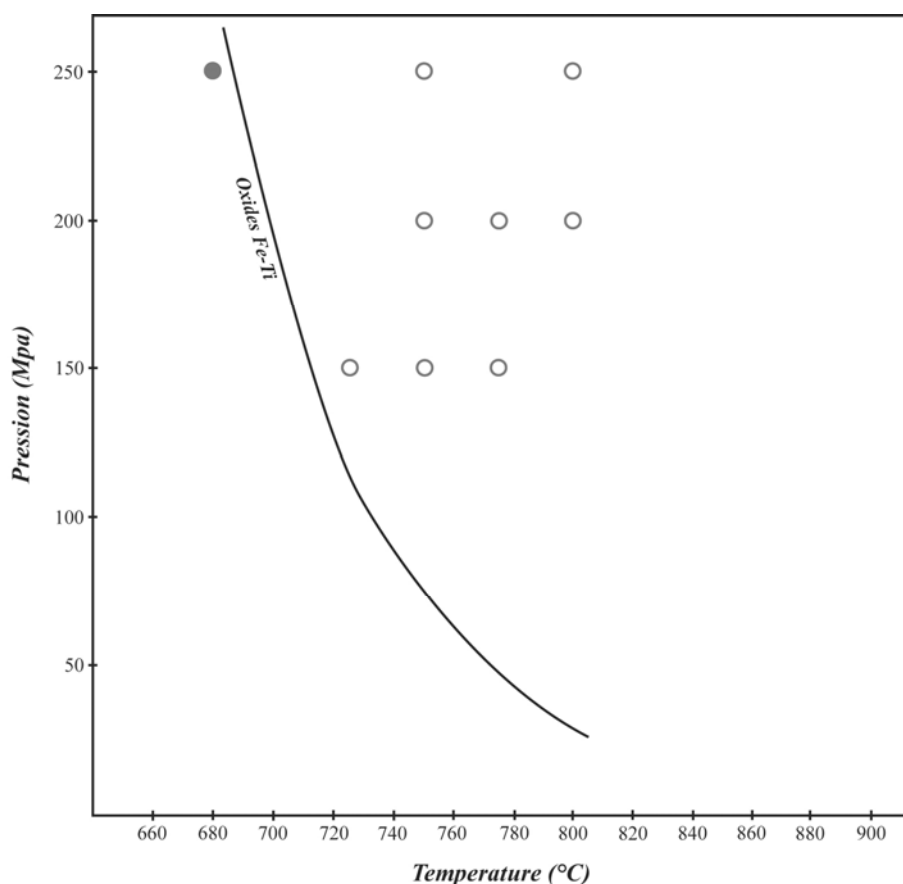


Figure III-1 : Courbes de stabilité des oxydes de fer dans la rhyolite de Güney Dag, à saturation en eau et pour une fugacité d'oxygène fixée par le tampon NNO. Les expériences ont été faites en ACE, en utilisant des capsules internes en platine et des capsules externes en or ; pour assurer l'approche de l'équilibre, on a utilisé une poudre de départ ultra-fine et de longues durées expérimentales, de 9 jours à $T = 800^\circ\text{C}$ à 14 jours à $T = 725^\circ\text{C}$. Les cercles vides correspondent aux expériences hyperliquides, et le cercle noir à l'unique expérience où des oxydes de fer (la magnétite) ont été observés. La courbe de saturation en oxyde de fer est tracée en s'appuyant sur mes points expérimentaux et sur la forme de cette courbe dans les diagrammes de phase de Coombs et Gardner (2001) et Gardner et Denis (2004).

Oxydes	Güney Dag 2	Verre hydraté avec tampon Mn ₂ O ₃ -Mn ₃ O ₄
SiO ₂	76,51	71,84 (0,68)
Al ₂ O ₃	12,56	11,78 (0,15)
FeO	0,78	0,60 (0,06)
MgO	0,01	0,02 (0,02)
CaO	0,25	0,36 (0,04)
Na ₂ O	4,47	3,76 (0,30)
K ₂ O	4,24	4,20 (0,12)
TiO ₂	0,03	0,04 (0,03)
MnO	0,07	0,06 (0,03)
Total	98,92	92,64 (0,87)

Tableau III-1 : Compositions (en % pds) de l'obsidienne de Güney Dag (analysée par ICP-AES) et des verres hydratés à 200 MPa-800°C sous tampon Mn₂O₃-Mn₃O₄ (moyenne d'environ 100 analyses faites à la microsonde électronique ; l'écart type est donné entre parenthèses).

Les durées expérimentales relativement longues des deux étapes sont imposées par l'utilisation de cylindres d'obsidienne au lieu d'obsidienne en poudre. En effet, la poudre d'obsidienne n'est pas un matériel convenable pour des expériences de nucléation et de vésiculation (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 1999, 2002) : les verres hydratés obtenus en partant de poudre contiennent des microbulles d'eau et des impuretés comme de l'azote, provenant du mélange d'air et d'eau piégé entre les grains d'obsidienne dans la capsule de départ. Les durées des expériences de saturation sont contraintes par le coefficient de diffusion de l'eau dans un liquide rhyolitique : $D_{\text{H}_2\text{O}} \approx 4,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ à 1000°C et $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ à 800°C (Zhang et Behrens, 2000). Le temps caractéristique d'homogénéisation τ est donné par une relation de la forme :

$$\tau = x^2 / D_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{III.1})$$

où x est la distance sur laquelle les molécules d'eau doivent diffuser. Dans nos expériences, x correspond au rayon des cylindres d'obsidienne, soit 1.25 mm. En effet, en fin d'expérience, les parois des cylindres de verre sont couvertes de cratères qui correspondent à la trace d'une multitude de ménisques d'eau, à l'interface entre le liquide rhyolitique et la capsule de métal précieux. Pour $x = 1.25 \text{ mm}$, on calcule des durées minimales de ≈ 10 heures pour l'étape 1 à 1000°C et ≈ 30 heures pour l'étape 2 à 800°C.

A la fin de l'étape 2, on contrôle la présence d'eau dans la capsule externe et l'état du tampon par diffraction de rayons X. A posteriori, j'ai constaté que le Mn₃O₄ utilisé dans le mélange de départ s'était déstabilisé en une forme hydratée MnO(OH). Cependant, tous les tampons contrôlés en fin d'expérience sont bien composés de Mn₂O₃ et d'une faible quantité de Mn₃O₄ : quelques % pds dans les expériences de 72 heures ; 5-10 % pds dans une expérience de plus longue durée (IK#12, 334 heures) réalisée pour étudier le mûrissement des cristaux d'hématite. On peut donc conclure que les verres de départ ont bien été synthétisés dans les conditions de f_{O_2} caractéristiques du tampon Mn₂O₃-Mn₃O₄.

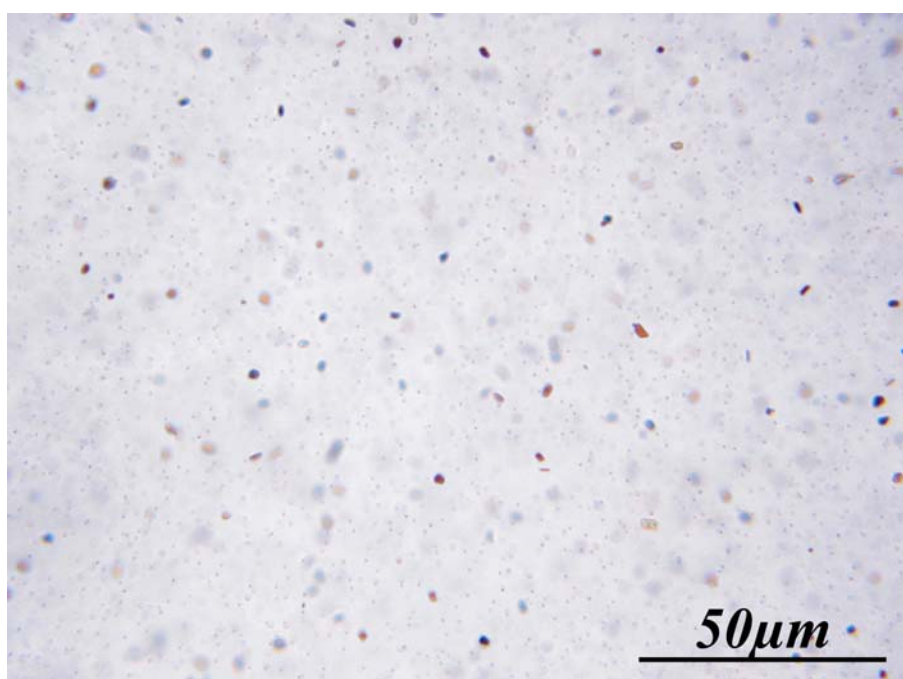


Figure III-2 : Microphotographie optique en lumière naturelle d'un verre de départ montrant une multitude de microcristaux d'hématite de 2 à 3 µm. (durée d'expérience en A.C.E. : 72 heures).

Les capsules internes sont finalement pesées, percées puis passées à l'étuve à 130-150°C pour mesurer la quantité d'eau en excès, et par différence, la quantité d'eau dissoute dans le verre (pour le calcul de la concentration en eau totale, il faut tenir compte des 1.4 % pds d'eau de l'obsidienne de départ). Les verres sont ensuite extraits délicatement de la capsule de platine. La baisse de température de 1000°C à 800°C s'accompagne de la cristallisation d'une multitude de microcristaux d'oxydes de fer (Figure III-2), ce qui donne un "verre" brun-rouge et presque opaque quand il est sous la forme de fragments millimétriques. Les cristaux ont une taille de l'ordre de quelques µm et sont difficilement identifiables. Les plus gros ont cependant une forme de tablettes hexagonales et une couleur rouge caractéristiques de l'hématite (Naney, 1983).

	Analyse brute	Contaminant	Hématite brute	Hématite corrigée
SiO ₂	9,02	71.84	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	2,29	11.78	0,93	0,93
	FeO = 76,23	FeO = 0,60	FeO = 87.09	Fe ₂ O ₃ = 96,67
MgO	0,08	0,02	0,09	0,09
CaO	0,04	0,36	0,00	0,00
Na ₂ O	0,56	3.76	0,10	0,10
K ₂ O	0,50	4.20	0,00	0,00
TiO ₂	0,47	0,04	0,53	0,53
MnO	2,90	0,06	3,30	3,30
Total	92,08	92,64	92.04	101,62

Tableau III-2 : Correction d'une analyse d'hématite brute (2^{ème} colonne) pour obtenir la composition représentative de l'hématite non contaminée (5^{ème} colonne). L'analyse brute d'une fraction pondérale X , à cause de la petite taille des grains d'hématite, est un mélange de x d'hématite et $1-x$ de verre. La composition du contaminant (3^{ème} colonne) est égale à la composition du verre hydraté du Tableau III-1. Pour calculer la composition corrigée de l'hématite, on procède en 3 étapes : (i) on calcule la fraction pondérale de verre dans l'analyse, $1-x=0.126$, en posant que toute la silice de l'analyse contaminée vient du verre ; (ii) connaissant x , on déduit la composition de l'hématite avec le fer exprimé sous forme divalent (4^{ème} colonne); et (iii) on transforme le fer divalent (87.2 % pds) en fer trivalent puis on recalcule le total analytique. Le total analytique très proche de 100 % confirme que le fer dans la phase analysée est essentiellement sous forme trivalente : l'oxyde de fer analysé est l'hématite, pas la magnétite.

Les profils d'analyses des verres réalisées à la microsonde (voir paragraphe III-1-2) indiquent une teneur en FeO moyenne de 0.6 % pds, et ne montrent pas de perte en fer en bordure d'échantillon (Tableau III-1). La cristallinité a été évaluée à environ 0.12 % vol et si on considère la composition des cristaux comme étant Fe₂O₃, le teneur en fer total dans le magma rhyolitique est ≈ 0.68 % pds. Cette valeur est relativement proche de la teneur dans la roche de départ (FeO = 0.78 % pds) et on peut dire que la perte en fer dans les capsules de platine est assez faible en conditions oxydantes.

Un couple de deux expériences supplémentaires (IK#11 et IK#12) a été réalisé pour évaluer la cinétique de mûrissement des cristaux d'hématite, et produire des cristaux suffisamment grands pour permettre l'obtention d'analyses "propres" avec la microsonde électronique. Pour l'expérience IK#11, les conditions expérimentales sont les mêmes que pour

les expériences précédentes (avec donc une durée de 3 jours à 800°C) ; pour l'expérience IK#12, la durée de l'étape à 800°C a été rallongée à 14 jours. Les deux échantillons montrent des densités de cristaux comparables entre les deux expériences, avec une augmentation de taille des hématites très réduite entre 3 jours et 14 jours. Par conséquent, même dans l'expérience IK#12, les analyses des cristaux d'hématite à la microsonde sont souvent contaminées par le verre rhyolitique environnant. Nous avons corrigé les analyses les moins contaminées pour soustraire la contribution du liquide : les analyses corrigées permettent de confirmer que les oxydes de fer présents sont bien des hématites, pas des magnétites, en accord avec leurs caractéristiques minéralogiques (Tableau III-2). En plus du fer trivalent, les oxydes de fer contiennent environ 3 % de MnO.

III.1.2) CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART

Nous avons réalisé différents tests pour vérifier l'homogénéité chimique et texturale des verres de départ. Concernant l'aspect textural, l'observation qualitative au MEB n'a pas révélé de variations notables de la densité numérique de cristaux, n_{XL} , à l'intérieur d'un échantillon ou d'un échantillon à l'autre. Des mesures de n_{XL} ont été faites par analyse d'images en électrons rétro-diffusés : les résultats indiquent une très forte densité numérique de cristaux (en moyenne, $8.7 \pm 2 * 10^5$ cristaux/mm³) et une distribution de taille très peu dispersée. Les variations de n_{XL} enregistrées (env. 20 % en relatif) sont probablement causées en grande partie par la difficulté de la mesure. La petite taille des cristaux et leur brillance font qu'il est délicat de distinguer un grain à l'affleurement (à comptabiliser dans la mesure de n_{XL}), d'un grain situé juste sous la surface de l'échantillon et qui ne doit pas être compté. J'ai optimisé le réglage du MEB (tension, luminosité et contraste) pour réduire l'erreur analytique.

L'homogénéité des échantillons de départ tant en éléments majeurs qu'en volatils, est une composante importante du succès et de la compréhension des expériences de décompression. Les profils analytiques transversaux et longitudinaux réalisés à la microsonde électronique montrent la constance des concentrations en éléments majeurs dans les verres de départs (Tableau III-1). Les teneurs en eau ont été calculées par différence à 100 % du total des éléments majeurs. Cette méthode n'est pas précise, mais elle doit permettre de détecter des gradients de concentration en eau dans les verres.

Les profils acquis sur deux échantillons montrent une homogénéité des teneurs en eau dans la longueur et la largeur de la charge. Cette observation confirme que l'eau a bien atteint le

cœur de l'échantillon, en bon accord avec les temps caractéristiques d'homogénéisation calculés pour nos verres dans les conditions expérimentales (Figure III-3).

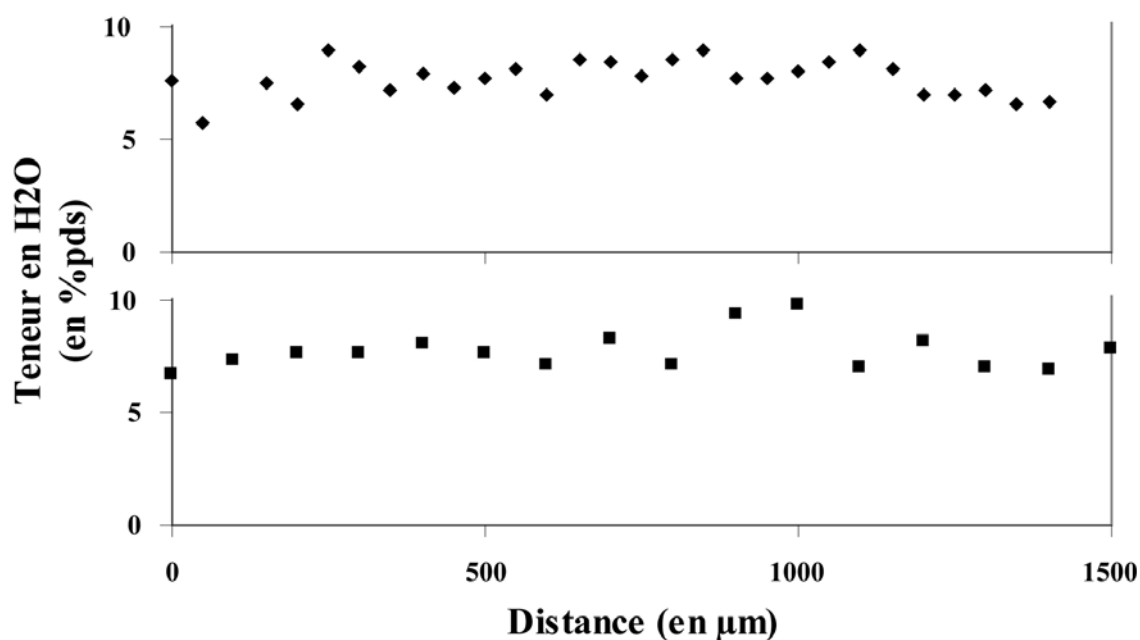


Figure III-3 : Profils transversaux des teneurs en H₂O dans les verres de départ estimées par différence à 100 % du total des éléments majeurs analysés à la microsonde électronique (15 kV, 8 nA, 10-30 s) . Les losanges représentent l'échantillon Hem#1 et les carrés Hem#2 ; le bord du cylindre est à gauche (0 μm) et le centre est situé à une distance de ≈ 1250 μm.

Ech.n°	Teneur en eau (en % pds)
IK # 2	5.97
IK # 7	6.10
IK # 8	6.05
Hem # 1	6.07
Hem # 3	5.95
Hem # 4	6.15

Tableau III-3 : Tableau d'analyse FTIR des teneurs en eau dans les échantillons de départ. Les données sont le résultat d'une moyenne de 3 ou 4 analyses et les variations sont inférieures à 0.1 % pds.

Des mesures précises des teneurs en eau ont été obtenues par spectrométrie FTIR. Les teneurs mesurées sont de $6,0 \pm 0,1$ % pds (Tableau III-3), en très bon accord avec les modèles de Zhang et al. (1999) et Tamic et al. (2001) qui prédisent une solubilité en eau de 5.9-6 % pds dans

les conditions de mes expériences. Les données montrent cependant un petit décalage pour certains échantillons montrant un léger excès d'environ 0.1 % pds par rapport aux valeurs de solubilité attendues. Les analyses FTIR confirment l'absence de gradient de concentration en eau dans les verres de départ.

III.2) EXPERIENCES DE DECOMPRESSION : TECHNIQUES ET RESULTATS

III.2.1) TECHNIQUES ET DIFFICULTES EXPERIMENTALES

Afin d'étudier l'effet des cristaux d'hématite sur la nucléation des bulles dans un magma rhyolitique, vingt expériences de décompression ont été réalisées avec deux taux de décompression différents (1 MPa/s et 100 MPa/h). Les expériences à 1 MPa/s (1000 kPa/s) ont été faites en mode manuel, celles à 100 MPa/h (ou 27.8 kPa/s) en mode automatique avec le dispositif de décompression programmée. Pour ce dernier taux, les décompressions sont divisées en deux étapes avec un taux à 1000 kPa/s, de la pression de saturation ($P_{SAT} = 200$ MPa) à 90 MPa ; puis à 27.8 kPa/s jusqu'à la pression de trempe (voir section II.4.1), de manière à réduire la durée des expériences et limiter la déshydratation du liquide (voir plus loin). Les expériences IK#1-9 ont été faites dans le cadre d'un stage de maîtrise que j'ai co-encadré avec D. Laporte (I. Kannevischer, 2004). Les principaux paramètres expérimentaux et les principaux résultats sont résumés dans le tableau III-3.

Pour les expériences de décompression, les verres de départ sont divisés en deux morceaux de taille inégale : un petit morceau court qui servira de témoin ; un morceau plus long (3-4 mm) qui va être utilisé dans l'expérience de décompression. Ce gros morceau est chargé avec de l'eau (1.3 à 3 mg, dans les expériences IK#1-6 et IK#8-10) ou sans eau (IK#7, IK#13 et Hem#1-9) dans une capsule en Pt (ϕ 3 mm), qui est ensuite soudée. Quand on charge les verres sans eau, la bordure des cylindres de verre se déshydrate partiellement pendant la phase de rééquilibrage à HP-HT. Cette déshydratation résulte d'un partage préférentiel de l'eau dans la phase gazeuse qui entoure le cylindre de verre. Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002, 2004) ont montré que, dans les conditions des expériences de décompression, cette déshydratation n'affectait qu'une frange périphérique de ≈ 200 μ m d'épaisseur : le cœur n'est pas affecté et peut donc être utilisé pour caractériser les conditions de la nucléation des bulles. Le principal inconvénient de la déshydratation périphérique est qu'elle se traduit par une réduction du volume utile de l'échantillon : dans le cas des faibles densités numériques de bulles, l'erreur sur les paramètres texturaux comme la vésicularité et le nombre de bulles par unité de volume sera plus importante.

Experience no.	H ₂ O ^a (wt%)	-dP/dt (kPa/s)	P _{final} (MPa)	Nucleation ^b	D _{2D} ^c (μm)	D _{3D} ^c (μm)	V ^d (%)	n _{2D} ^e (mm ⁻²)	n _{3D} ^f (mm ⁻³)
IK 1	5,5	980	50	oui (206)	31,5	30,1	8,8	96	4776
IK 2	5,4 [5,97]	990	99	non	0	0	0	0	0
IK 3	6,1	1020	79,8	non	0	0	0	0	0
IK 4	4,8	990	59,7	oui (30)	28,2	21,5	2,6	37	4417
IK 5	5,8	970	70,3	non	0	0	0	0	0
IK 6	5,4	980	39,9	oui (127)	58,5	62,2	42,7	149	5934
IK 7	7,4 [6,10]	1010	20,5	oui (244)	98	103,3	68,8	86	3185
IK 8	5,8 [6,05]	990	29,9	oui (125)	68	69,2	52,6	129	4228
IK 9*	5,4	1000	49,8	non	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IK 10*	5,7	1030	69,9	non	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IK 11 ^g	5,9	-	200	non	-	-	-	0	0
IK 12 ^g	5,8	-	200	non	-	-	-	0	0
IK 13	7,9	1000	64,5	non	0	0	0	0	0
Hem#1	6,5 [6,07]	27,8	39,9	oui (26)	229,7	229,4	37,3	13	78
Hem#2	6,6	27,8	60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hem#3	5,4 [5,95]	27,8	59,8	oui (13)	193,8	183,5	18,9	11	49
Hem#4	6,2 [6,15]	27,8	70,1	non	0	0	0	0	0
Hem#5	5,6	27,8	49,8	oui (27)	227,6	214,6	31,8	11	67
Hem#6	5,5	27,8	38,2	oui (54)	285,9	301	37,7	14	79
Hem#7	5,4	27,8	65,2	oui (41)	154,2	160,4	18,3	11	81
Hem#8	4,9	27,8	29,7	oui (16)	315	325,5	44,5	12	52
Hem#9	6,6	27,8	67,7	oui (5)	145	144,2	5,15	5	24
Hem#10	6,7	-	200	non	-	-	-	-	-

Tableau III-4 : Tableau récapitulatif des expériences de décompression réalisées dans le système rhyolite-hématite-H₂O. Le taux de décompression et la pression de trempe sont reportés dans les colonnes 3 et 4. Les principaux paramètres texturaux (D_{2D}, D_{3D}, V, n_{2D}, n_{3D}) sont définis dans le paragraphe II.5.4. Tous les verres de départ ont été présaturés en eau à P_{H₂O} = 200 MPa et T = 800°C en ACE (voir section III.1). La durée de l'étape à 800°C est de 72 heures pour tous les verres de départ sauf IK #12 (14 jours ; voir note g).

^a Teneur en eau dans le verre de départ calculée à partir de : (i) la masse d'eau chargée dans la capsule de départ ; (ii) la masse d'eau en excès à la fin de l'expérience ; (iii) la masse du cylindre d'obsidienne et sa teneur en eau (1,4 % pds). Les nombres entre parenthèses correspondent aux teneurs en eau mesurées par FTIR (typiquement l'erreur est de ± 0,2 % pds).

^b Colonne indiquant si le coeur de l'échantillon a subi un événement de nucléation ("oui" ; le nombre de bulles utilisées pour le comptage et le traitement quantitatif sur sections polies est signalé entre parenthèses) ou si le coeur est dépourvu de bulles ("non").

^c Diamètres 2D et 3D moyens (voir la section II.5.4 pour le mode de calcul du traitement statistique).

^d Vésicularité (en % volumique).

^e Densité numérique de bulles par unité de surface de verre.

^f Densité numérique de bulles par unité de volume de verre.

^g Couple de 2 expériences réalisées pour étudier le mûrissement des cristaux d'hématite ; la durée de l'étape à 800°C est de 3 jours pour IK#11 et 14 jours pour IK#12).

* Echantillons pour lesquels l'analyse quantitative n'a pas été possible à cause de la présence d'une cavité à l'intérieur de la charge expérimentale après décompression.

n.d. = non déterminé.

Afin de s'affranchir de ce problème de déshydratation du verre, une nouvelle technique a été testée pour les échantillons IK#1-6 et IK#8-10. Une faible quantité d'eau, équivalente à environ 7 % pds de l'échantillon expérimental, a été introduite dans la capsule de décompression ; comme le cylindre de verre est entouré d'eau, il ne doit pas se déshydrater pendant la chauffe et le palier de rééquilibrage à 200 MPa et 800°C qui précède l'étape de décompression proprement dite. Les pressions de trempe étant suffisamment élevées, les capsules ont bien résisté à la décompression et n'ont pas fui ou explosé malgré l'expansion de l'eau libre. Cependant, l'addition d'eau dans la capsule s'est avérée moins avantageuse que prévu. En effet, le gonflement de l'eau libre au cours de la décompression conduit à la formation de bulles géantes à l'interface entre le cylindre de verre et la capsule. Dans les cas les plus désastreux (IK#9 ; Figure III-4), une bulle a complètement envahi le cœur du cylindre de verre interdisant toute étude texturale. Dans la plupart des expériences, l'addition d'eau n'a pas posé de problème particulier mais, au final, n'offre pas d'avantages significatifs en terme de volume utile : la bordure de l'échantillon étant le siège d'une multitude d'interactions avec la capsule, cette zone est de toute façon retirée lors de l'étude texturale quantitative.

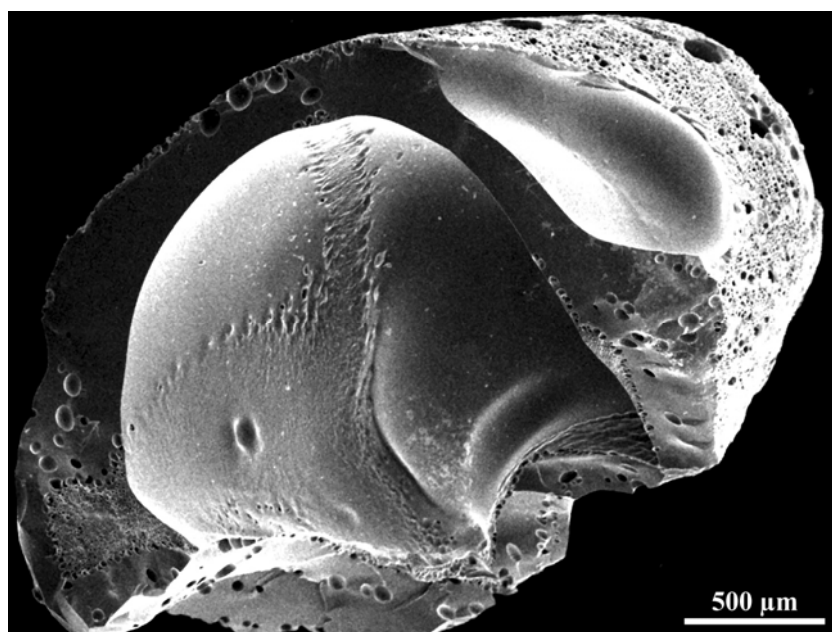


Figure III-4 : Microphotographie électronique prise en électrons secondaires de l'échantillon IK#9 après décompression ($dP/dt = -1000 \text{ kPa/s}$; $P_f = 49.8 \text{ MPa}$). Le cœur de l'échantillon est déformé par une énorme bulle, probablement issue de l'expansion de l'eau libre chargée dans la capsule de décompression. Comme l'épaisseur du verre est réduite à quelques centaines de microns, il a subi un dégazage par diffusion vers les bulles avoisinantes et sa teneur en eau n'est plus représentative de la teneur initiale.

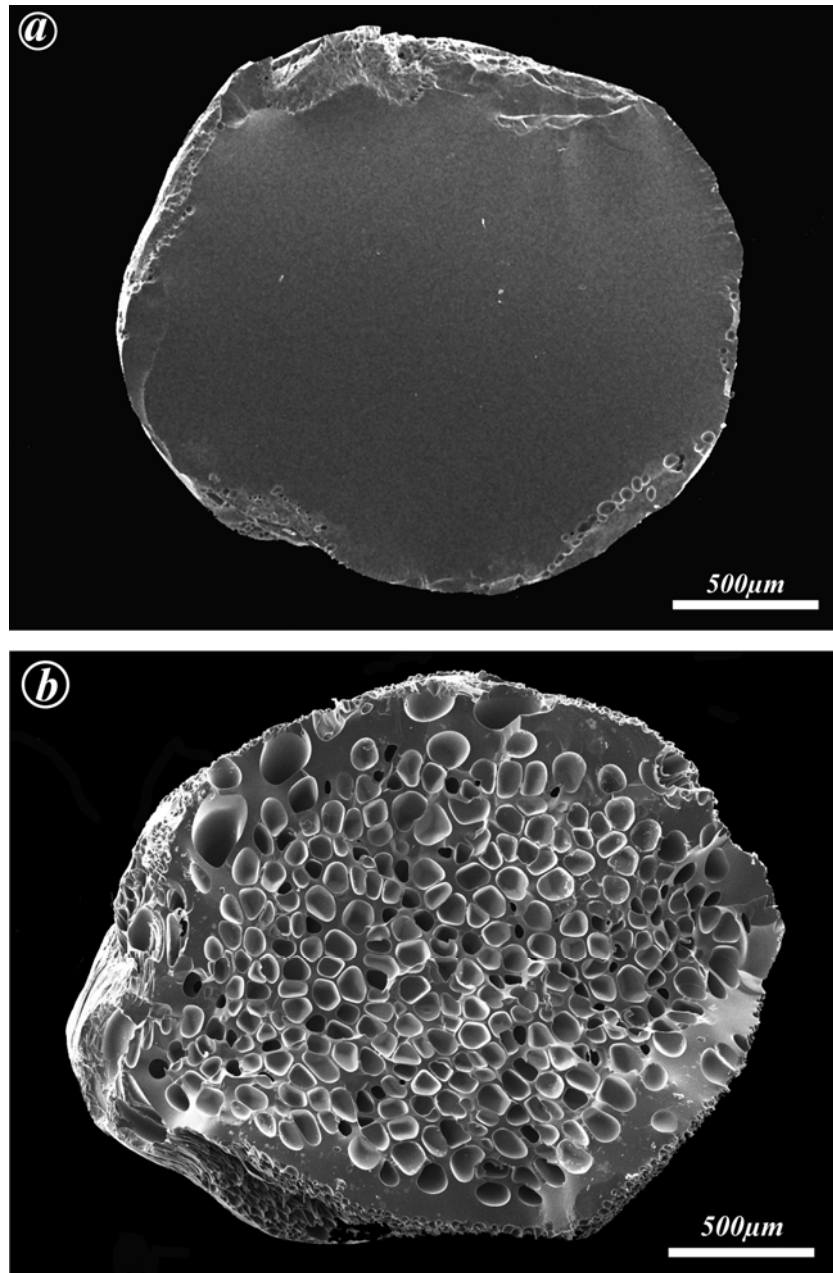


Figure III-5 : Microphotographies électroniques prises en électrons secondaires des charges expérimentales (a) IK#2 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_f = 99$ MPa) et (b) IK#7 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_f = 20.5$ MPa) après décompression. La texture de IK#2 est caractéristique d'une expérience trempée au dessus de la pression de nucléation des bulles, celle de IK#7 caractéristique d'une expérience trempée sous la pression de nucléation.

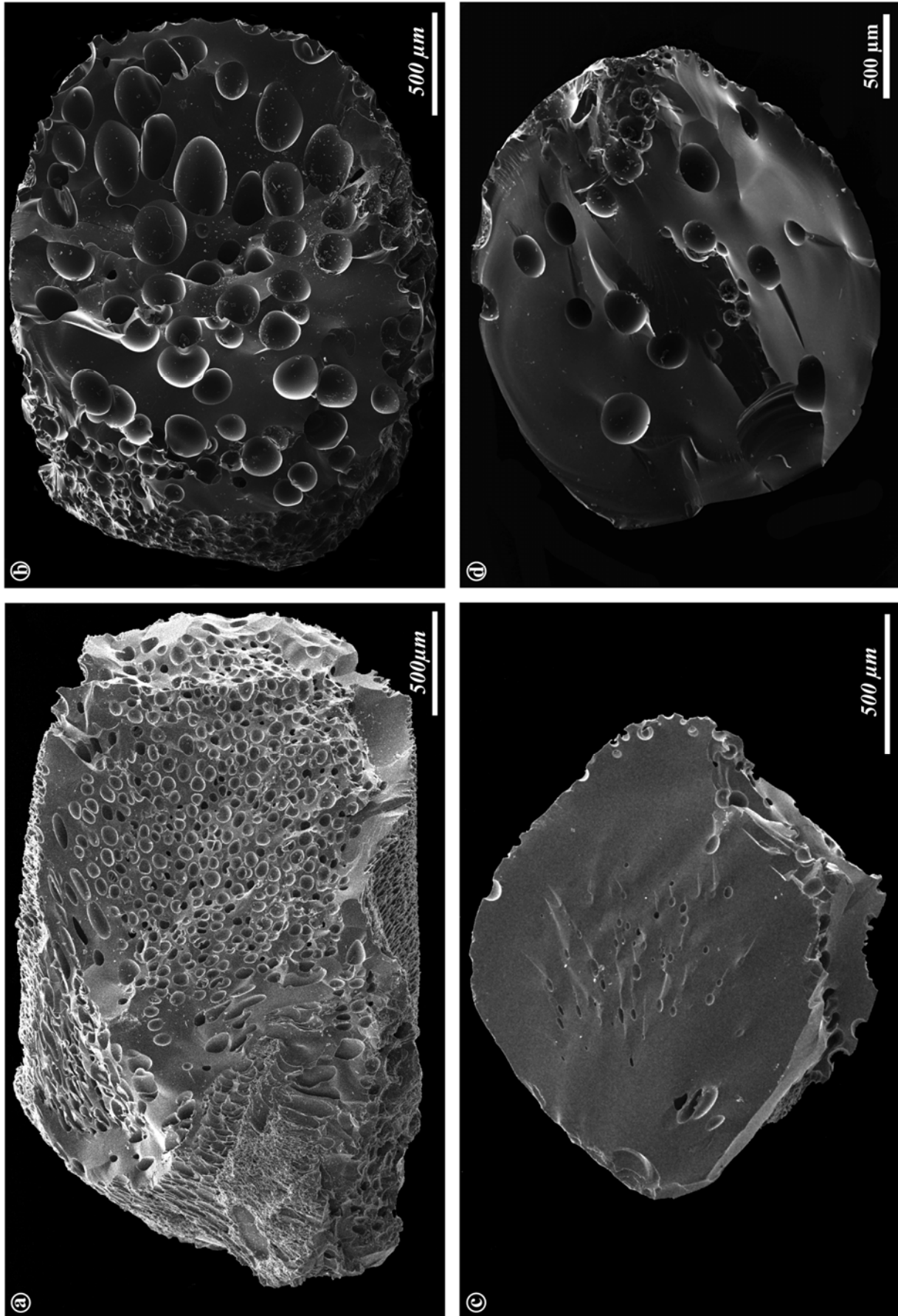


Figure III-6 : Microphotographies électroniques prises en électrons secondaires des échantillons : (a) IK#6 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_f = 39.9$ MPa) ; (b) Hem#3 ($dP/dt = -27.8$ kPa/s ; $P_f = 59.4$ MPa) ; (c) IK#4 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_f = 39.9$ MPa) ; (d) Hem#1 ($dP/dt = -27.8$ kPa/s ; $P_f = 59.8$ MPa) après décompression. Les échantillons de la série à 27.8 kPa/s (b, d) ont des bulles beaucoup plus grosses et une densité numérique de bulles beaucoup plus faible que ceux de la série à 1000 kPa/s (a, c).

III.2.2) PRESSIONS DE NUCLEATION

Un des paramètres les plus importants pour la compréhension de l'effet des cristaux d'hématite sur la nucléation des bulles est la pression critique de nucléation, c'est-à-dire, la pression P_N à partir de laquelle les bulles vont commencer à nucléer. Cette pression dépend fortement de la présence de substrats permettant la nucléation hétérogène des bulles, comme des faces cristallines. Dans chaque série, les expériences se divisent en deux groupes distincts (Tableau III-4). Par exemple, dans la série de décompression rapide à 1000 kPa/s, tous les verres trempés au dessus de 64.5 MPa montrent un cœur dépourvu de bulles (Figure III-5a), tandis que ceux trempés à $P_f \leq 59.7$ MPa présentent un cœur vésiculé de façon uniforme (Figure III-5b). On peut donc conclure que, pour un taux de décompression de 1000 kPa/s, la pression de nucléation hétérogène dans le système rhyolite-hématite-eau est de ≈ 63 MPa. Comme la pression de saturation en eau des verres est égale à 200 MPa, la pression de sursaturation ΔP_N requise pour la nucléation hétérogène des bulles est de 137 MPa. Malgré la présence des microcristaux d'hématite, le degré de sursaturation en eau nécessaire à la nucléation des bulles dans un magma rhyolitique reste très élevé, assez proche du degré requis dans le cas de la nucléation homogène (par exemple, $\Delta P_N \approx 150$ MPa pour une teneur en eau de 7 % pds ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). Dans la série de décompression lente (27.8 kPa/s), les verres trempés à 70.1 MPa ou plus sont dépourvus de bulles, ceux trempés en dessous de 67.5 MPa montrent des cœurs nettement vésiculés. Comme la détection du début de nucléation est plus difficile quand le taux de décompression est faible (à cause du petit nombre de bulles formées ; voir plus loin), on posera que la pression de nucléation est proche de la limite supérieure de l'intervalle 67.5-70.1 MPa, soit 70 MPa. Le degré de sursaturation à 27.8 kPa/s, $\Delta P_N \approx 130$ MPa, a donc une valeur à peine inférieure à celle déterminée pour un taux de décompression de 1000 kPa/s.

III.2.3) ETUDE QUANTITATIVE DES DIFFERENTS PARAMETRES TEXTURAUX

III.2.3.1) Vue d'ensemble des textures

Notre étude s'appuie sur la caractérisation microtexturale de la partie interne des échantillons trempés à une pression P_f inférieure à la pression de nucléation. Le plus souvent cette partie interne présente une texture uniforme, en termes de taille et de densité numérique de bulles (Figure III-5b). Dans certains cas, la partie interne de l'échantillon est coupée de manière très distincte par un alignement de bulles très serrées (Figure III-7 ; en volume, ces alignements correspondent à des plans plus ou moins incurvés). Ces alignements correspondraient à des

fractures dans le verre de départ (comme on ne les voit pas avant l'expérience, on suppose qu'elles se forment au moment de la pressurisation). Pendant la phase de chauffe et la phase de rééquilibrage à 800°C-200 MPa, ces fractures se cicatrissent pour former un alignement de microbulles enrichies en azote d'origine atmosphérique (provenant de l'air piégé dans la capsule) ; puis au cours de la décompression, ces microbulles grossiraient et coalesceraient pour former une paroi presque continue de grosses bulles. Ces "fractures bulleuses" sont néfastes parce qu'elles réduisent le volume utile de l'échantillon, mais cet effet est moins marqué dans mes expériences que dans les expériences de décompression lente de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004). Lorsqu'une fracture bulleuse passe vers le centre de l'échantillon et le divise en deux moitiés à peu près égales, ces deux parties ont des caractéristiques texturales identiques.

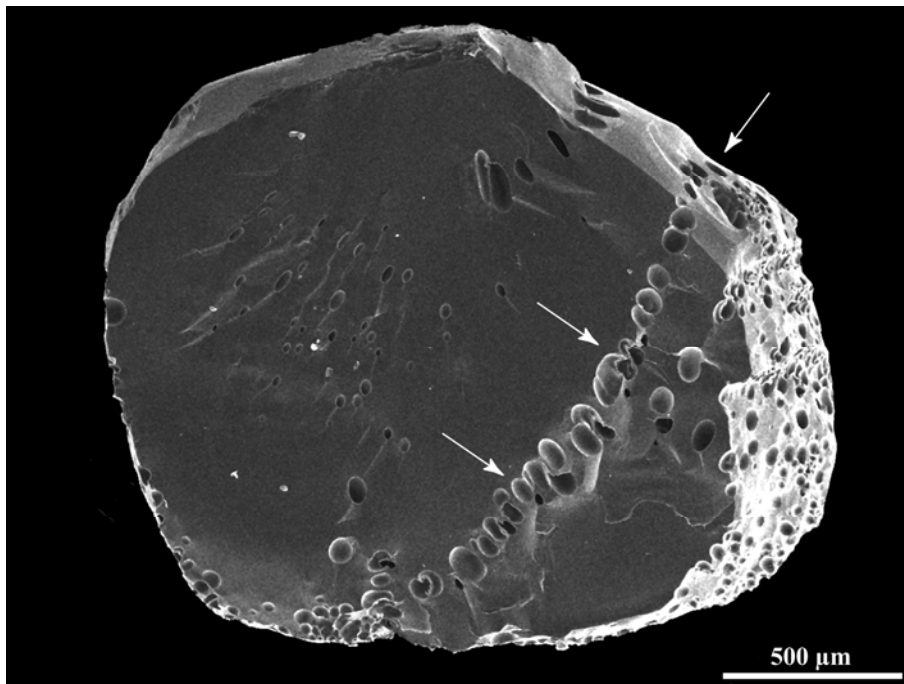


Figure III-7: Microphotographies électroniques prises en électrons secondaires de l'échantillon IK#4 après décompression ($dP/dt = -1000 \text{ kPa/s}$; $P_f = 59.7 \text{ MPa}$). La charge expérimentale est affectée par la présence d'une fracture bulleuse qui traverse l'échantillon selon un plan incurvé (indiquée par les flèches blanches).

En dessous de la pression de nucléation, on observe une évolution régulière de la partie interne des échantillons avec la diminution de la pression, surtout marquée par une augmentation

de la taille des bulles et de la vésicularité. On note aussi un fort contraste entre les deux séries d'expériences : à même pression de trempe, les bulles sont beaucoup plus abondantes (par unité de volume), et plus petites dans la série de décompression rapide que dans la série de décompression lente. Une étude statistique par analyse d'images m'a permis de quantifier ces observations.

III.2.3.2) Taille des bulles

Dans les deux séries de décompression, on observe une augmentation importante du diamètre moyen des bulles avec la baisse de pression (Figure III-6 ; Figure III-8a). Dans la série à 1000 kPa/s, le diamètre augmente d'abord très rapidement de 0 μm à $P_f = 64.5$ MPa à 21.5 μm à $P_f = 59.7$ MPa, puis plus lentement jusqu'à 103.3 μm à $P_f = 20.5$ MPa (Tableau III-4). La série à 27.8 kPa/s montre le même type d'évolution, mais à P_f donnée, les bulles sont environ 5 fois plus grosses que dans la série à 1000 kPa/s. Ainsi le diamètre moyen passe de 0 μm à $P_f = 70.1$ MPa à 144.2 μm à $P_f = 67.7$ MPa, puis croît plus lentement jusqu'à 325.5 μm à $P_f = 29.7$ MPa. On constate donc qu'en seulement 2.4 MPa les bulles atteignent une taille très supérieure aux tailles mesurées dans la série à 1000 kPa/s, y compris aux plus basses pressions (Figure III-8a). La différence de taille de bulles entre les deux séries s'explique bien si l'on reporte les diamètres moyens en fonction du temps écoulé depuis le début de l'épisode de nucléation, Δt (Figure III-9) :

$$\Delta t = \frac{(P_f - P_N)}{(dP/dt)} \quad (\text{III.2})$$

avec $P_N = 63$ MPa à 1000 kPa/s et 70 MPa à 27.8 kPa/s. Dans la série à 1000 kPa/s, la croissance des bulles se fait sur des durées allant de ≈ 3 s à 42 s, alors que dans la série à 27.8 kPa/s elle se fait sur 83 s ($P_f = 67.7$ MPa) à 24 min ($P_f = 29.7$ MPa). On voit ainsi que les plus grandes tailles de bulles dans la série à 27.8 kPa/s reflètent directement des intervalles de temps beaucoup plus longs pour la croissance des bulles. Dans cette série, il aurait fallu tremper une expérience juste quelques dixièmes de MPa sous la pression de nucléation, pour figer une texture avec une taille moyenne des bulles de quelques dizaines de μm .

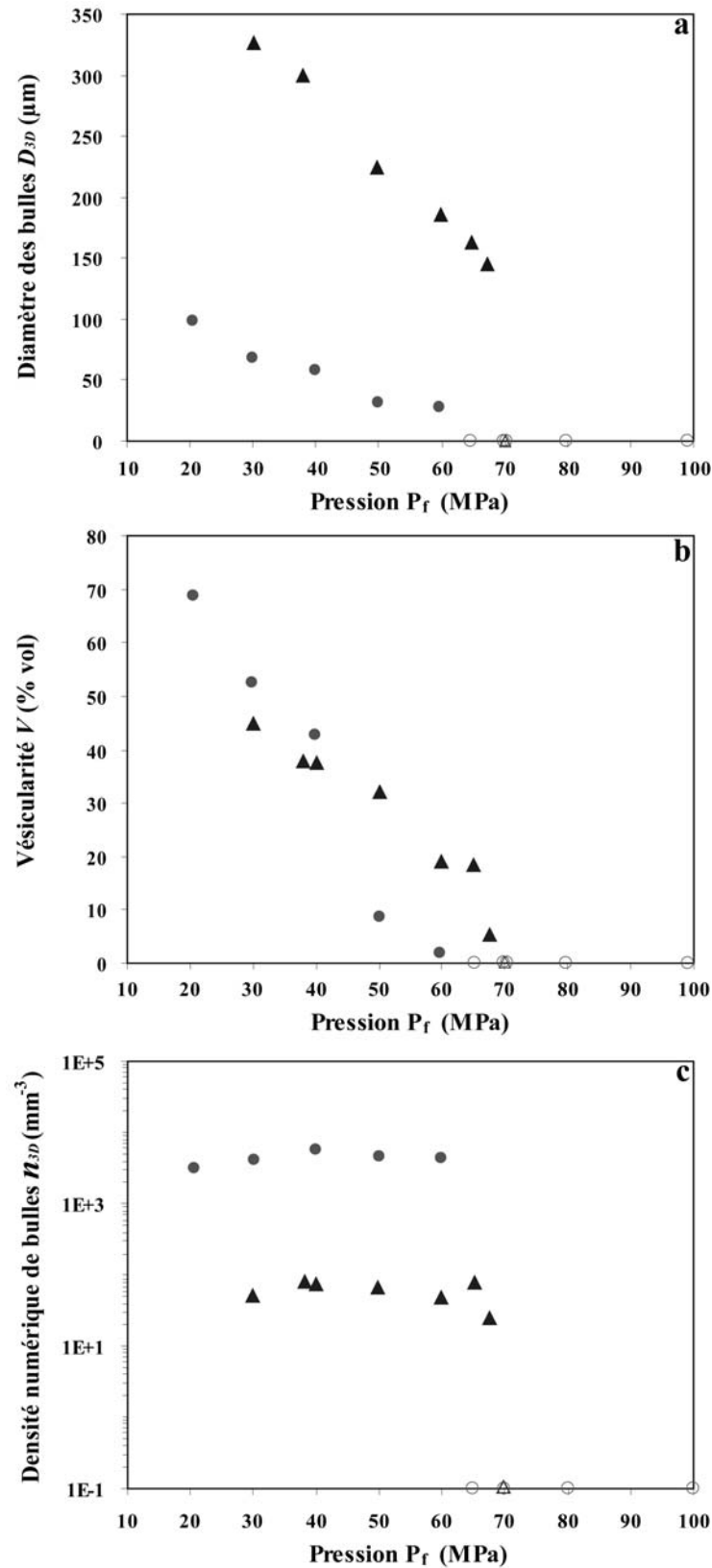


Figure III-8 : Diagrammes montrant l'évolution (a) du diamètre 3D moyen des bulles, (b) de la vésicularité et (c) de la densité numérique de bulles en fonction de la pression de trempe (P_f). Les cercles représentent la série de décompression à 1000 kPa/s et les triangles celle à 27.8 kPa/s. Les symboles vides correspondent aux échantillons dépourvus de bulles ($P_f > P_N$).

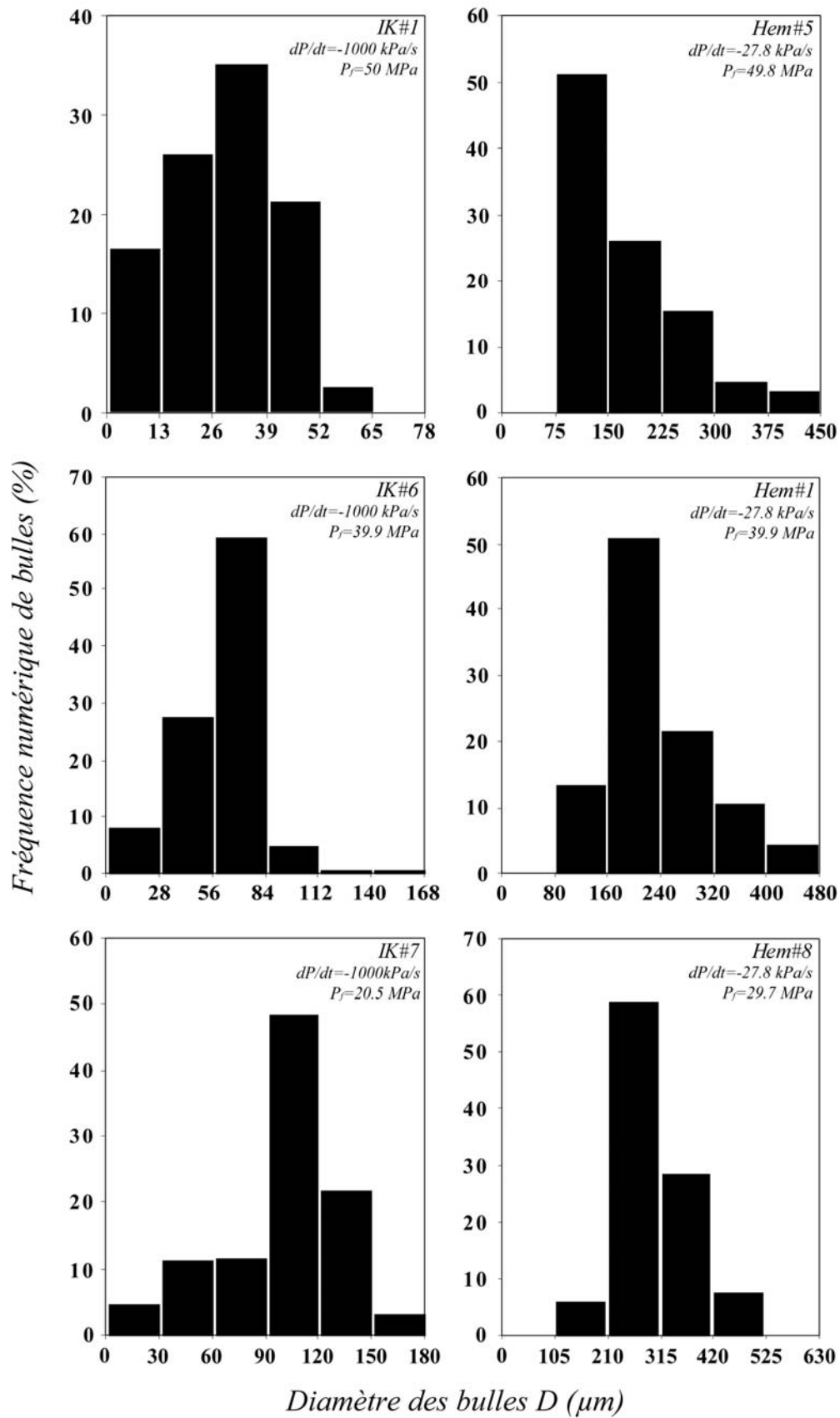


Figure III-9 : Evolution des distributions de tailles des bulles 3D des échantillons expérimentaux avec la baisse de pression pour les deux séries de décompression (1000 et 27.8 kPa/s). Les bornes des classes de taille sont différentes de manière à obtenir 6 classes pour chaque échantillon.

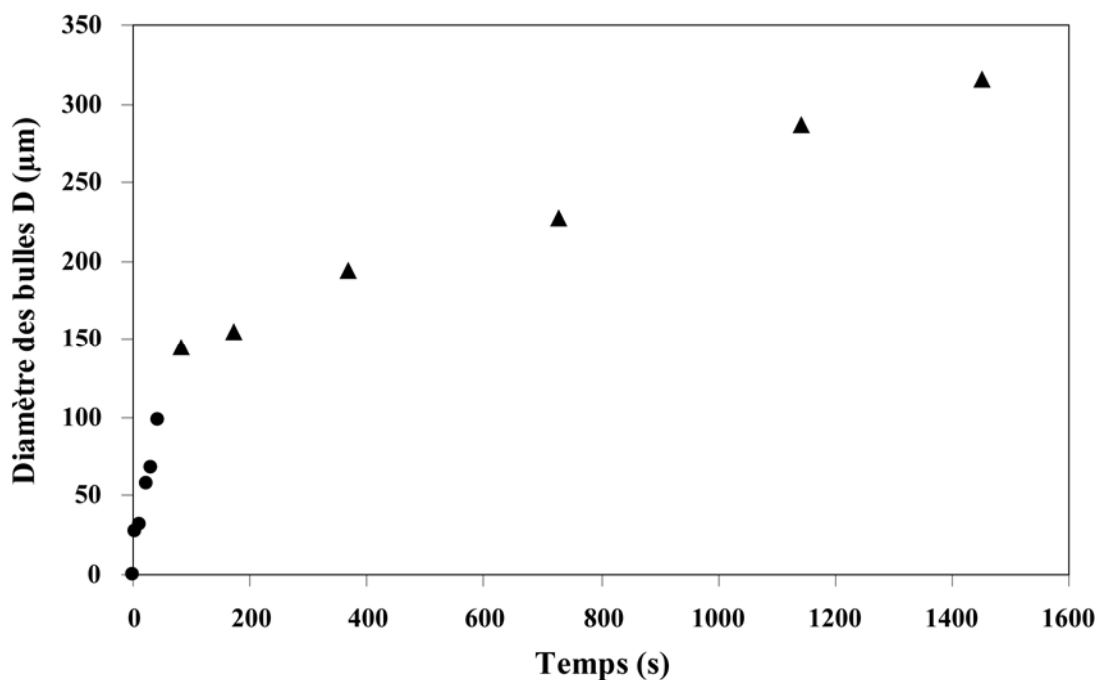


Figure III-10 : Diagrammes montrant l'évolution du diamètre moyen des bulles en fonction du temps écoulé depuis le déclenchement de la nucléation dans les séries de décompression à 1000 kPa/s (cercles) et 27.8 kPa/s (triangles). La taille des bulles augmente très rapidement dans les 100 premières secondes, puis beaucoup plus lentement par la suite.

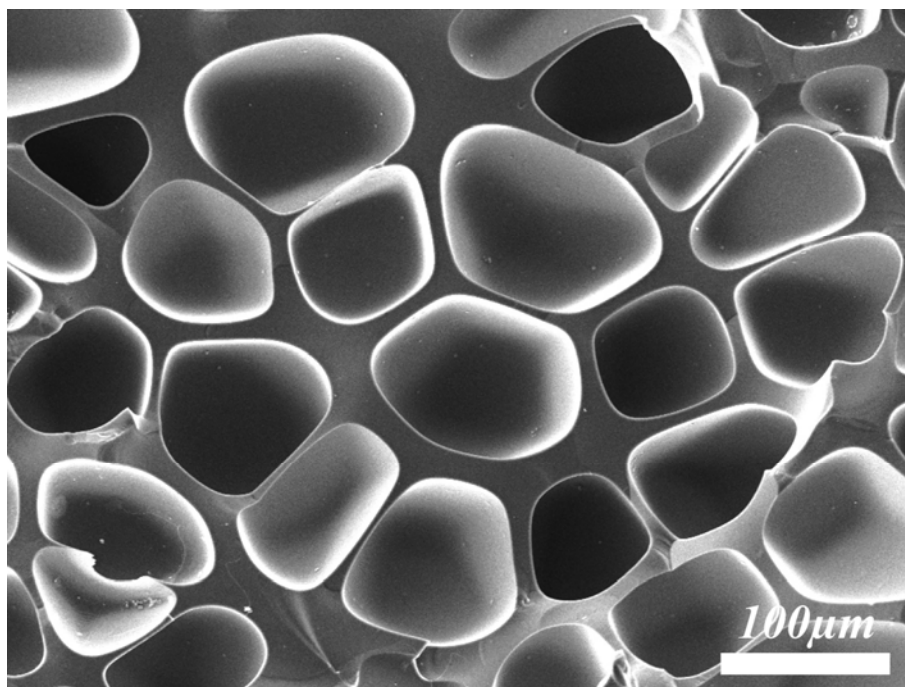


Figure III-11 : Microphotographie électronique prise en électrons secondaires de l'échantillon IK#7 ($dP/dt = -1000 \text{ kPa/s}$ $P_f = 20.5 \text{ MPa}$). La vésicularité très élevée provoque une déformation des bulles en polyèdres.

Une série de distributions de tailles de bulles représentatives est présentée dans la Figure III-10. Tous les échantillons vésiculés montrent des distributions unimodales avec une très faible dispersion des tailles de bulles. Ce caractère unimodal indique la présence d'un unique événement de nucléation au cours de la décompression. On peut aussi anticiper que cet événement est de courte durée, c'est-à-dire que la nucléation des bulles s'est faite sur une petite gamme de pression, juste sous P_N , et non pas en continu tout au long de l'expérience. En effet, dans le cas d'une nucléation continue, on devrait observer dans les distributions de tailles de bulles une "queue" du côté des petites tailles, correspondant à des bulles nucléées juste avant la trempe et qui n'auraient donc pas eu le temps de grossir. Au contraire, on observe une raréfaction des petites bulles avec la baisse de pression aussi bien dans la série à 1000 kPa/s que dans la série à 27.8 kPa/s.

III.2.3.3) Vésicularité

En dessous de la pression de nucléation, la vésicularité augmente logiquement avec la diminution de la pression, jusqu'à ≈ 50 % vol. à 30 MPa et 69 % dans l'échantillon IK#7 trempé à 20.5 MPa (Figure III-8b). Entre 70 et 50 MPa, les vésicularités mesurées dans la série à 1000 kPa/s sont inférieures à celles de la série à 27.8 kPa/s. Cette différence est probablement en partie liée à l'erreur analytique, particulièrement importante dans le cas des décompressions lentes pour des pressions proches de P_N : dans ces conditions, le nombre de bulles au cœur de l'échantillon est relativement petit et on a du mal à tracer la limite du cœur et donc à estimer sa surface, d'où une erreur relative qui peut dépasser 50 % dans les cas les plus défavorables. Dans la gamme de pression 20-40 MPa, la limite entre l'intérieur fortement vésiculé et la bordure de l'échantillon est beaucoup plus facile à tracer, d'où une erreur analytique plus faible : ≤ 5 % dans les cas les plus favorables (expériences de la série à 1000 kPa/s avec une très forte densité numérique de bulles). Si l'on tient compte des erreurs analytiques, on voit que les vésicularités mesurées à $P_f \leq 40$ MPa sont égales pour les deux taux de décompression étudiés.

Dans les 2 séries, les échantillons trempés à $P_f \approx 50$ MPa ou plus montrent des bulles sphériques dispersées avec une distance inter-bulles moyenne grande par rapport au diamètre des bulles (par ex., Figure III-6d). Dans les échantillons trempés à $P_f \approx 40$ MPa ou moins, les vésicularités sont suffisamment élevées (de ≈ 40 à 70 %) pour qu'il y ait des interactions entre les bulles, ce qui se traduit par un certain nombre de complications texturales :

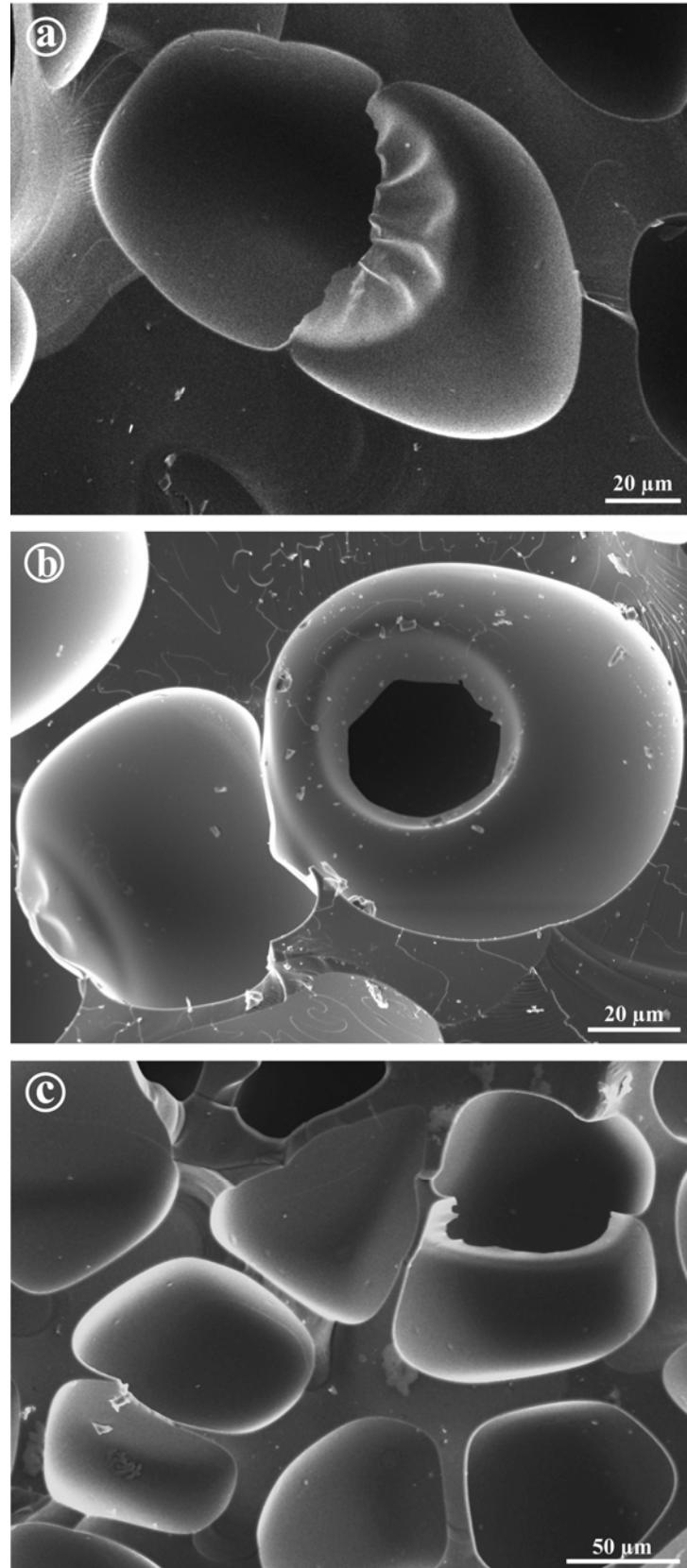


Figure III-12 : Microtextures de coalescence figées dans les échantillons : (a) IK#8 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_f = 29.9$ MPa) ; (b) Hem#1 ($dP/dt = -27.8$ kPa/s ; $P_f = 39.9$ MPa) ; et (c) IK#7 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_f = 20.5$ MPa). Microphotographies électroniques prises en électrons secondaires ; voir le texte pour les détails.

(1) Dans les échantillons Hem#1, 6 et 8, les bulles ont la forme d'ellipsoïdes allongés verticalement (c'est-à-dire, parallèlement à l'axe du cylindre). Cette déformation est probablement liée au fait que, dans une expérience de décompression, l'augmentation de volume du magma se fait en milieu confiné : les parois de la capsule s'oppose à une expansion latérale du système et favorise un allongement dans l'axe du cylindre. En pratique, si l'on mesure les bulles dans une section perpendiculaire à l'axe, on sous-estime leurs tailles réelles. En conséquence, les charges expérimentales présentant une forte vésicularité ont été analysées sur une coupe longitudinale. Pour estimer la taille des bulles, on a fait l'hypothèse d'une forme ellipsoïdale de révolution en "cigare". Une fois le grand axe et le petit axe de l'ellipsoïde déterminés, on a calculé son volume, puis le diamètre de la sphère de volume équivalent qu'on a pris pour mesure de la taille de la bulle.

(2) Un autre type de déformation des bulles a été mis en évidence dans les échantillons à très forte vésicularité, comme IK#7 ($V \approx 69\%$; Figure III-11). Dans ces échantillons, les bulles forment un empilement de polyèdres séparés par des parois planes plus ou moins épaisses, comme cela a été décrit par Mangan et Cashman (1994).

(3) A l'extrême, les interactions entre bulles voisines donnent lieu à des phénomènes de coalescence : lorsque deux bulles voisines grossissent, la paroi qui les sépare s'amincit jusqu'à atteindre une épaisseur limite en dessous de laquelle le film de liquide magmatique se rompt, puis se rétracte sous l'effet de la tension superficielle. Suite à ce processus, les deux bulles sont remplacées par une seule bulle plus grosse, ce qui correspond à une réduction de l'énergie interfaciale du système. Au moment de la trempe, différentes étapes du processus de coalescence ont été figées dans nos échantillons : le stade qui précède la coalescence avec une paroi inter-bulle ultramince (Figure III-12a) ; le stade de rupture de la paroi avec formation d'un opercule circulaire (Figure III-12b) ; et le stade terminal où l'on distingue à peine les vestiges de la paroi complètement rétractée à l'intérieur de la nouvelle bulle (Figure III-12c). Il est difficile d'estimer par un examen textural la fréquence des événements de coalescence pour deux raisons : (i) les microtextures caractéristiques de la coalescence sont fragiles et souvent partiellement détruites lors de la préparation des charges ; et (ii) le processus de trempe doit provoquer des variations brutales des paramètres tels que la pression interne des bulles, d'où la possibilité de « forcer » la coalescence au moment de la trempe. En principe, la coalescence des bulles résulte en une augmentation de la taille moyenne des bulles et une diminution de leur densité numérique.

III.2.3.4) Densité numérique de bulles

La densité numérique de bulles, n_{3D} , est définie comme le nombre de bulles par unité de volume de liquide, et non pas par unité de volume du système. Ce choix permet de faire abstraction des variations de vésicularité. Soit un système avec un nombre de bulles constant ; si la vésicularité augmente par croissance des bulles, le volume augmente et le nombre de bulles par unité de volume du système diminue alors que le nombre de bulles rapporté à 1 unité de volume de liquide reste constant (on néglige les variations de volume du liquide liées à la diffusion de l'eau dans les bulles). Si la fréquence des événements de coalescence est négligeable, n_{3D} matérialise le nombre de bulles nucléées par unité de volume du liquide et donne donc accès à la cinétique de nucléation.

Les densités numériques de bulles montrent une évolution similaire dans les deux séries de décompression (Figure III-6). Dans la série de décompression rapide, n_{3D} passe de 0 à $P_f = 64.5$ MPa à ≈ 4400 bulles par mm^3 à $P_f = 59.7$ MPa, puis reste quasiment stationnaire jusqu'à $P_f = 20.5$ MPa (Figure III-8c . Tableau III-4). Cette évolution est en parfait accord avec l'hypothèse d'un événement de nucléation de courte durée déduite ci-dessus de l'étude des distributions de taille de bulles. Il faut cependant modérer cette conclusion : il y a bien nucléation massive de bulles entre 65 et 60 MPa, mais la phase de nucléation semble se continuer avec un taux beaucoup plus faible jusqu'à 40 MPa, ce qui expliquerait la légère augmentation de n de 4400 à 5900 mm^{-3} entre 60 et 40 MPa (Fig. III-8c). Entre 40 et 20 MPa, on observe une diminution de n_{3D} de plus de 45 % (de 5900 à moins de 3200 mm^{-3}) : dans cette gamme de pression, l'évolution de n serait dominée par les effets de coalescence, là encore en bon accord avec l'observation de microtextures de coalescence dans les échantillons fortement vésiculés.

On observe le même type d'évolution dans la série de décompression lente, sauf que le plateau correspond à des valeurs de n_{3D} beaucoup plus faibles : entre 24 et 81 bulles/ mm^3 (Figure III.8c). Outre la phase de nucléation massive entre 70 et 65 MPa, on retrouve, en moins marquées, la phase de nucléation plus lente jusqu'à 40 MPa, puis la phase dominée par la coalescence (indiquée par une légère diminution de n dans l'expérience trempée à $P_f = 29.7$ Mpa).

Ainsi, on retrouve dans le système rhyolite-hématite-H₂O, deux des principaux résultats obtenus par Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) dans le cas de la nucléation homogène des bulles dans le système rhyolite-H₂O, à savoir : (i) après une phase de nucléation massive à P_N , la densité numérique de bulles reste quasi stationnaire au cours de la décompression ; et (ii) la valeur-plateau de n_{3D} est très sensible au taux de décompression, et est d'autant plus faible que la

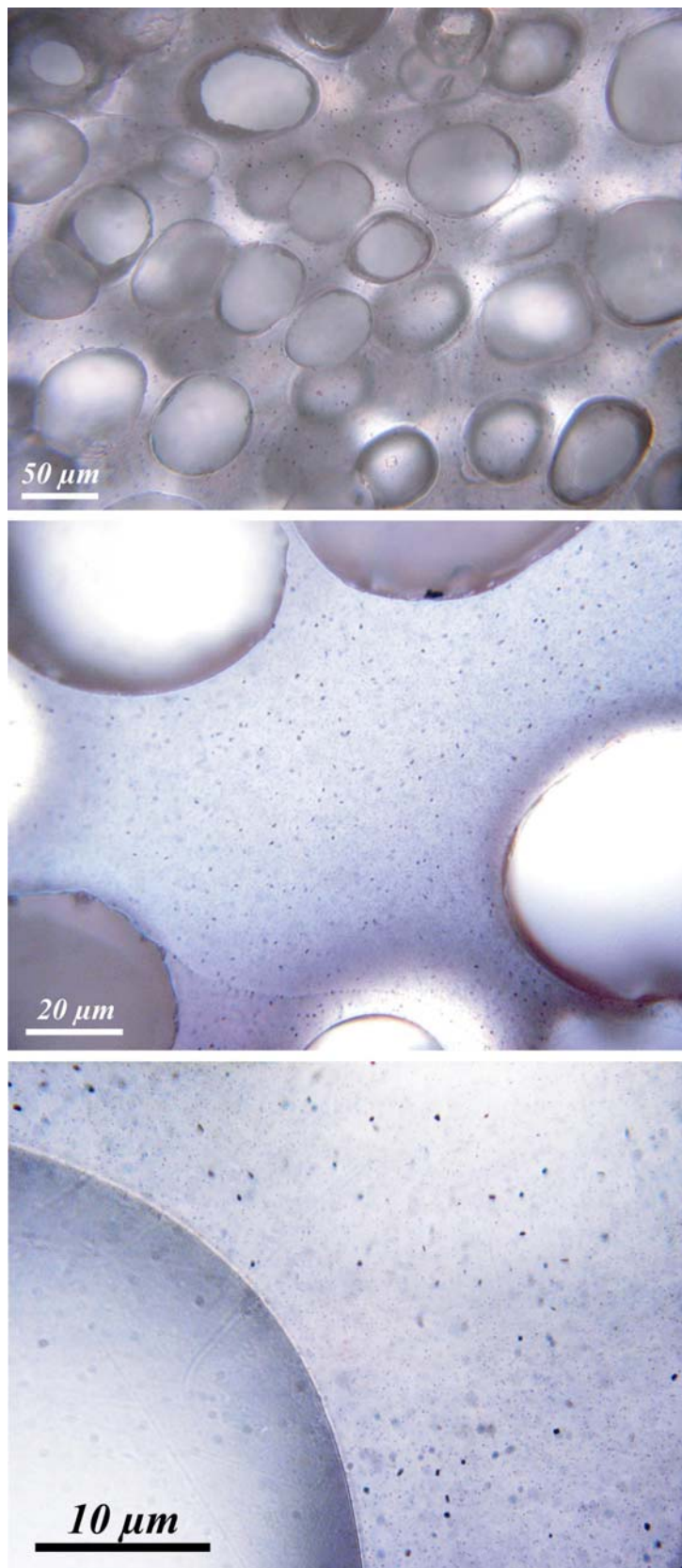


Figure III-13 : a-c Microphotographies de l'échantillon IK#6 ($dP/dt = -1000$ kPa/s, $P_f = 39.9$ MPa) prises en microscopie optique en lumière transmise. Ces clichés mettent en évidence le fait que la densité numérique de cristaux est très supérieure à la densité numérique de bulles ; en (c), on voit bien que le verre est criblé de microcristaux d'hématite qui n'ont pas servi de sites de nucléation de bulles.

décompression est lente. Une différence majeure entre les deux systèmes en question est la présence d'une multitude de microcristaux d'hématite dans mes échantillons. Comme le montrent bien les microphotographies en lumière transmise des échantillons vésiculés (Figure III-13), le nombre de microcristaux d'hématite (de l'ordre de 10^6 cristaux/mm³) est supérieur de plusieurs ordres de grandeur aux nombres de bulles (≈ 5900 mm⁻³ à 1000 kPa/s et 81 mm⁻³ à 27.8 kPa/s). On peut donc d'ores et déjà conclure que la densité numérique de bulles n'est pas contrôlée par la densité numérique de cristaux. La signification de nos résultats, et des similitudes entre le cas de la nucléation hétérogène dans le système rhyolite-hématite-H₂O et celui de la nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O, sera discutée plus loin.

III.2.4) TENEURS EN EAU

Une fois la pression de nucléation franchie, des bulles se forment et vont "pomper" les molécules d'eau du liquide environnant. Deux cas extrêmes peuvent être distingués : (i) dans le cas d'un dégazage à l'équilibre ou proche de l'équilibre, les cinétiques de nucléation et/ou de croissance diffusives sont suffisamment rapides pour que, tout au long du trajet de décompression, la teneur en eau dans le liquide soit toujours proche de la valeur prévue par les modèles de solubilité ; et (ii) dans le cas contraire, l'eau en solution n'a pas le temps de diffuser massivement vers les bulles, par exemple parce que le nombre de bulles par unité de volume n'est pas assez grand, d'où de forts degrés de sursaturation en eau dans le liquide. On peut envisager des dynamiques d'ascension et d'éruption fondamentalement différentes selon que la vésiculation se fait proche ou loin de l'équilibre. Par exemple, dans le cas d'une vésiculation à l'équilibre, l'exsolution continue de l'eau va favoriser l'ascension régulière du magma alors que dans le cas d'une vésiculation loin de l'équilibre, l'augmentation du degré de sursaturation en volatils peut conduire à des conditions explosives à faible profondeur. Pour évaluer le degré de sursaturation en eau dans mes expériences, j'ai mesuré par spectrométrie FTIR les teneurs en eau dans 4 échantillons après décompression (Tableau III-5).

Les verres de départ, saturés à 200 MPa et 800°C, ont des teneurs en eau de $\approx 6 \pm 0.1$ % pds (Tableau III-3), conformément aux prévisions des modèles de solubilité de Zhang et al. (1999) et Tamic et al. (2001). Dans le cas des verres trempés à une pression supérieure à la pression de nucléation, les teneurs en eau mesurées sont équivalentes à celles de départ, si l'on excepte la frange de déshydratation en bordure des cylindres (voir section III.2.1). En particulier, la teneur en eau mesurée dans l'échantillon Hem#4 ($dP/dt = -27.8$ kPa/s ; $P_f = 70.1$ MPa), trempé quelques 0.1 MPa au dessus de P_N , est égale à ≈ 6.05 % pds, soit un excès de ≈ 3 % pds par

rapport à la valeur de solubilité à cette pression (3.40 % pds ; Figure III-14). On en déduit que, malgré la présence des cristaux d'hématite, la nucléation des bulles requiert un degré de sursaturation en eau de 3 % pds.

échantillon n°	Teneur en eau (en % pds)
Hem # 4	6,11
$P_f = 70,1$ MPa	6,07
	6,00
Hem # 9	4,45
$P_f = 67,7$ MPa	4,64
	3,76
Hem # 7	4,06
$P_f = 65,2$ MPa	4,22
	4,16
	3,11
Hem # 8	3,00
$P_f = 29,7$ MPa	3,34
	2,96

Tableau III-5 : Tableau d'analyses FTIR des teneurs en eau réalisées entre les bulles dans les échantillons de la série à 27.8 kPa/s après décompression.

La mesure des teneurs en eau dans les échantillons vésiculés par spectrométrie FTIR est beaucoup plus délicate : la contrainte analytique est en effet que le faisceau infrarouge de 40 x 40 μm doit traverser une épaisseur de ≈ 400 μm de verre, sans "mordre" sur la moindre bulle. A cause des gradients de concentration en eau autour des bulles, la colonne de verre traversée par le faisceau est hétérogène, et le résultat final est la moyenne pondérée de volumes plus riches en eau (loin des bulles) et de volumes plus pauvres (à proximité des bulles). J'ai réussi à analyser 3 échantillons vésiculés de la série à 27.8 kPa/s, mais malheureusement aucun de la série à 1000 kPa/s, beaucoup moins propices à ce type de mesures du fait de leurs fortes densités numériques de bulles. Les mesures sont consignées dans le tableau III-5 et reportées en fonction de la pression de trempe dans la figure III-14. On observe une chute brutale de la teneur en eau dans les verres dès le déclenchement de l'événement de nucléation des bulles : on passe de ≈ 6.05 % pds à 70.1 MPa à ≈ 4.4 % pds à 67.7 MPa et 4.1 % pds à 65.2 MPa. En comparaison, les valeurs théoriques de la solubilité à 67.7 et 65.2 MPa sont de 3.35 et 3.29 % pds, respectivement. Cela signifie que le taux de nucléation et la cinétique de croissance diffusive sont suffisants pour réduire, en quelques MPa, le degré de sursaturation moyen en eau

du verre de 3 % pds à ≈ 1 % pds. Avec la chute de pression, la teneur en eau du verre continue de baisser jusqu'à 3 % pds à 29.7 MPa, mais l'excès d'eau par rapport à la courbe de solubilité de Zhang (1999) reste à peu près constant, ≈ 1 % pds, entre 65.2 et 29.7 MPa (Figure III-14).

Comme je l'ai écrit plus haut, la colonne de verre échantillonnée par spectrométrie FTIR est hétérogène avec un continuum depuis des zones au contact direct des bulles, où la teneur en eau est proche de la valeur de solubilité (zones normalement pas échantillonnées puisque le faisceau ne mord pas ou ne tangente pas les bulles), jusqu'à des zones peu ou pas dégazées au plus loin des bulles. La chute très importante des teneurs en eau observée dès les premiers stades de nucléation implique que, s'il existe des poches de liquide avec des teneurs en eau proches de 6 % pds comme dans le verre de départ, leur volume cumulé est faible par rapport au volume de liquide fortement dégazé. Or la nucléation des bulles nécessitant un degré de sursaturation en eau de l'ordre de 3 % pds, elle ne peut se faire que dans des domaines peu ou pas dégazés. Ainsi, la réduction rapide du volume de ces domaines explique pourquoi, après la phase de nucléation massive, le taux de nucléation chute et la densité numérique atteint une valeur quasi stationnaire.

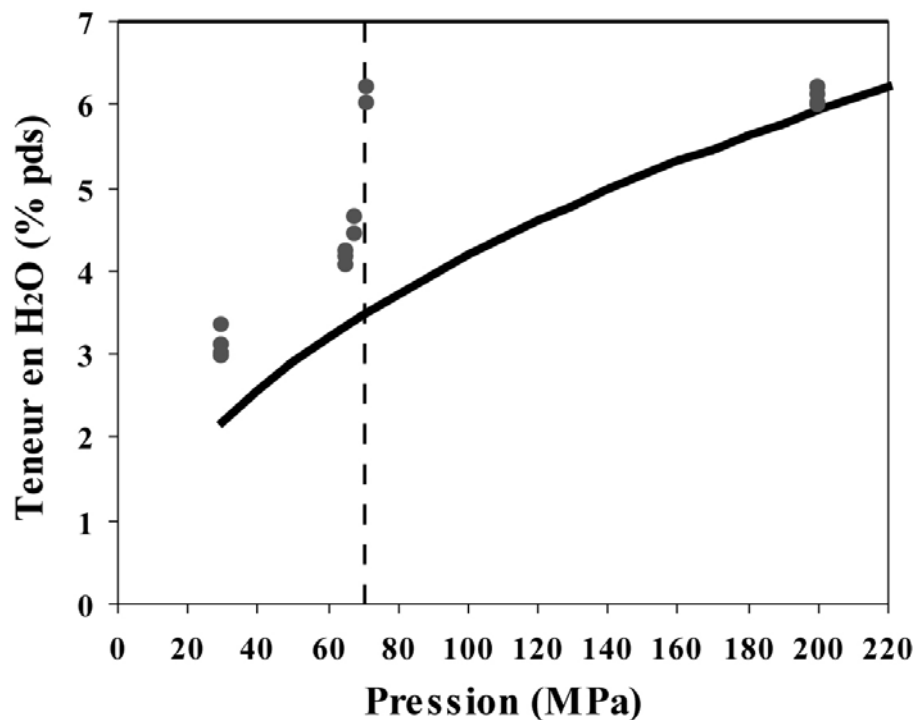


Figure III-14 : Teneurs en eau dans les verres expérimentaux, mesurées par spectrométrie FTIR, en fonction de la pression P_f . Les points à 200 MPa correspondent à des verres de départ ; les points à 70.1, 67.7, 65.2 et 29.7 MPa correspondent aux expériences Hem#4, 9, 7 et 8 de la série à 27.8 kPa/s. La courbe de solubilité de l'eau dans un liquide rhyolitique à 800°C (Zhanget al., 1999) est indiquée par le trait épais. La ligne en tiretés définit la pression de nucléation dans la série à 27.8 kPa/s ($P_N = 70$ MPa).

III.3) DISCUSSION

III.3.1) THEORIE DE LA NUCLEATION

III.3.1.1) Cas de la nucléation homogène

La nucléation est le processus microscopique au cours duquel des atomes d'une phase se réorganisent pour former un petit volume ("germe", "embryon", "nucleus") d'une nouvelle phase, suffisamment gros pour être stable thermodynamiquement (Debenedetti, 1996 ; Lasaga, 1997). Le cas qui nous intéresse est celui d'un liquide silicaté sursaturé en eau, et dans lequel les molécules d'eau tendent à se regrouper pour former des germes de bulles d'eau. On dit que la nucléation des bulles est homogène si elle se produit au sein du liquide, et qu'elle est hétérogène si les embryons de bulle se forment sur un support pouvant faciliter la nucléation (par exemple, les faces des cristaux dans une suspension ou les parois du conteneur expérimental). Dans la théorie classique de la nucléation, la variation d'énergie libre du système, ΔF , associée à la formation d'un embryon s'exprime comme suit (Hirth et al., 1970) :

$$\Delta F = -(P_G - P_L) \cdot V_G + \sigma \cdot A + (\mu_{WG} - \mu_{WL}) \cdot N_{WG} \quad (\text{III.3})$$

où V_G est le volume de l'embryon (supposé sphérique), A l'aire de l'interface liquide/gaz, σ la tension interfaciale liquide/gaz (N.m⁻¹), P_L la pression dans le liquide, P_G la pression de gaz à l'intérieur de l'embryon, μ_{WG} et μ_{WL} les potentiels chimiques moléculaires de l'eau dans la bulle et dans le liquide respectivement, et N_{WG} le nombre de molécules d'eau dans l'embryon. La somme dans le terme de droite est composée de trois termes qui sont, de gauche à droite : l'énergie mécanique de vaporisation, l'énergie interfaciale et l'énergie de sursaturation.

Il existe une combinaison unique de rayon et de pression interne (r^* , P_G^*) telle que l'embryon soit à l'équilibre thermodynamique avec le liquide. Cette combinaison définit ce qu'on appelle "l'embryon critique" et satisfait aux deux conditions suivantes :

$$-(P_G^* - P_L) \cdot dV_G + \sigma \cdot dA = 0 \quad (\text{III.4a})$$

$$\mu_{WG}^*(T, P_G^*) = \mu_{WL}(T, P_L, C) \quad (\text{III.4b})$$

où la relation (III.4b) exprime l'égalité des potentiels chimiques dans l'embryon critique et dans le liquide (C est la concentration en eau dans le liquide). En posant $dV_G = 4\pi r^{*2} dr$ et $dA = 8\pi r^* dr$, on peut déduire la relation entre r^* et P_G^* de l'expression (III.4a) :

$$r^* = \frac{2\sigma}{P_G^* - P_L} \quad (\text{III.5})$$

La relation ci-dessus est équivalente à la loi de Laplace qui stipule que la différence de pression $P_G - P_L$ entre une bulle de gaz de rayon r et le liquide environnant - ou surpression de Laplace - est égale à $2\sigma/r$. La relation (III.4b) détermine P_G^* , la relation (III.5) permet d'en déduire r^* .

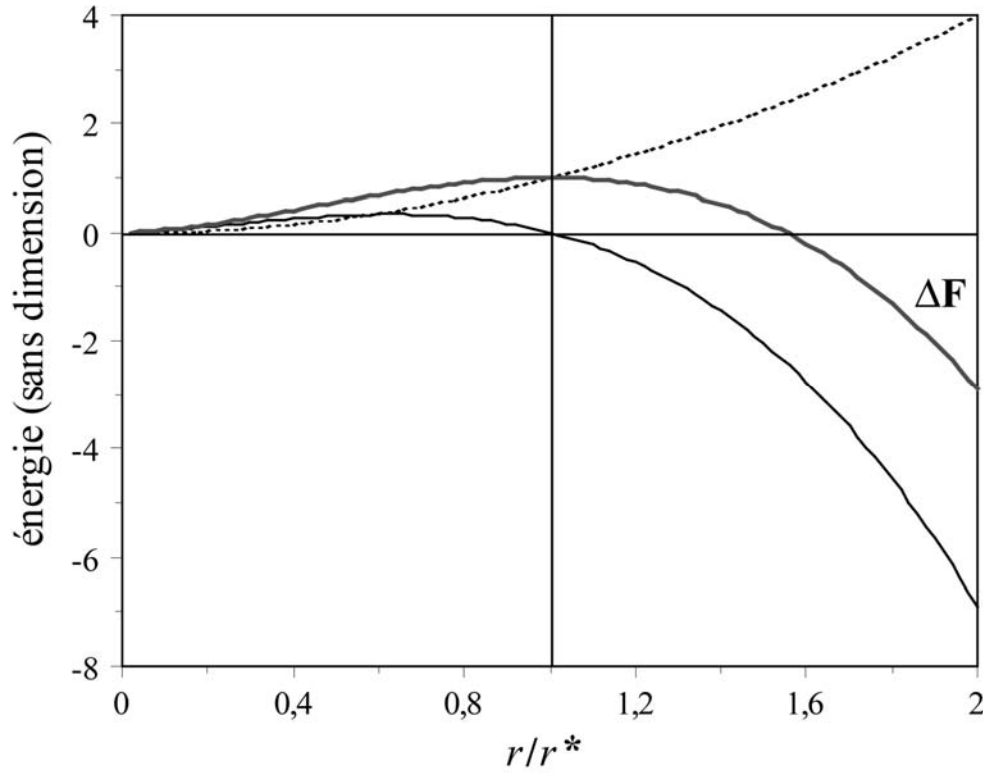


Figure III-15 : Représentation graphique de la fonction (III.6c) en fonction du rapport r/r^* : le premier terme de droite est représenté par des tirets, le deuxième terme de droite par un trait continu fin, et leur somme par un trait continu épais. Cette somme correspond à la variation d'énergie libre du système (ΔF) associée à la formation d'un embryon de bulle de gaz, divisée par une constante qui a la dimension d'une énergie ($4\pi\sigma r^{*2}/3$).

On peut exprimer ΔF en fonction du rayon r et de P_G^* :

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3}(P_L - P_G)r^3 + 4\pi\sigma r^2 + \frac{4\pi}{3}r^3 P_G \ln\left(\frac{P_G}{P_G^*}\right) \quad (\text{III.6a})$$

Comme l'équilibre mécanique est atteint quasi instantanément (contrairement à l'équilibre chimique), on peut dans (III.6a) remplacer P_G par $P_L + 2\sigma/r$ (loi de Laplace), ce qui conduit à :

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi\sigma \left\{ r^2 + 2\frac{r^3}{r_0} \left[1 + r_0 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*} \right) \right] \ln \left[1 + r_0 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*} \right) \right] \right\} \quad (\text{III.6b})$$

$$\text{avec } r_0 = \frac{2\sigma}{P_G^*} = \frac{r^*}{1 + r^* P_L / 2\sigma} (< r^*).$$

Pour la représentation graphique de la fonction (III.6b), on a pris pour r_0 la valeur $r^*/2$ (la forme des courbes ne change pas significativement si l'on fait varier r_0 entre 0 et r^*) et on écrit la fonction sous la forme :

$$\frac{\Delta F}{\frac{4}{3}\pi\sigma r^{*2}} = \left(\frac{r}{r^*} \right)^2 + 2 \left(\frac{r}{r^*} \right)^3 \left(1 + \frac{r^*}{r} \right) \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{r^*}{2r} \right) \quad (\text{III.6c})$$

La Figure III.15 trace les deux termes du membre de droite de l'équation (III.6c) ainsi que leur somme en fonction du rapport r/r^* : ΔF croît avec l'augmentation de la taille de l'embryon jusqu'à une valeur maximale pour $r = r^*$, puis diminue au-delà. Naturellement, tout système tendant à minimiser son énergie libre, un embryon de rayon $< r^*$ est thermodynamiquement instable et va se dissoudre dans le liquide tandis qu'un embryon de rayon $> r^*$ est stable et va croître spontanément.

La pression interne de gaz dans un embryon de taille critique est égale à (Debenedetti, 1996) :

$$P_G^* = P_{\text{SAT}} \cdot e^{-\frac{\Omega_L}{k T_K} (P_{\text{SAT}} - P_L)} \quad (\text{III.7})$$

où P_{SAT} est la pression de saturation en eau, k est la constante de Boltzman, ($k = 1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), Ω_L est le volume moléculaire de l'espèce volatile dans le liquide ($\Omega_L = 2 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ pour l'eau dans un liquide rhyolitique ; Holtz et al., 1995) et T_K la température absolue (K).

Revenons au problème de la nucléation des bulles au cours de la décompression d'un liquide magmatique saturé en eau. Pour une pression P_L donnée ($< P_{\text{SAT}}$), le taux de nucléation J (en $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$) peut être calculé avec la relation suivante (Hurwitz et Navon, 1994) :

$$P_G^* - P_L = \sqrt{\frac{16\pi\sigma^3}{3kT_K \ln(J_0/J)}} \quad (\text{III.8})$$

dans laquelle le paramètre J_0 (en $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$) a pour forme :

$$J_0 = \frac{2\Omega_L n_0^2 D}{a_0} \sqrt{\frac{\sigma}{kT_K}} \quad (\text{III.9})$$

où n_0 est le nombre de molécules d'eau par unité de volume de liquide, a_0 est la distance moyenne entre les molécules d'eau ($a_0 \approx n_0^{-1/3}$), et D est le coefficient de diffusion de l'eau dans le liquide. Soit X_M la fraction massique d'eau moléculaire en solution dans le liquide ; on a :

$$n_0 = 6.02 \times 10^{23} X_M \frac{\rho_{\text{liq}}}{M} \quad (\text{III.10})$$

où 6.02×10^{23} est le nombre d'Avogadro, ρ_{liq} la masse volumique du liquide et M la masse molaire de l'eau ($0.018 \text{ kg.mol}^{-1}$).

Application no. 1 : calcul de la densité numérique de bulles et de la pression de nucléation. On peut utiliser les équations récapitulées ci-dessus pour calculer deux paramètres critiques du processus de nucléation, à savoir (i) le degré de sursaturation requis pour la formation de bulles ΔP_N et (ii) la densité numérique de bulles par unité de volume de liquide n_{3D} . Du point de vue expérimental, ΔP_N est défini comme la différence entre la pression de saturation P_{SAT} et la pression de nucléation P_N , c'est-à-dire la valeur de P_L à laquelle on observe les premières bulles. Sparks (1978) et Hurwitz et Navon (1994) ont fait l'approximation $P_G^* = P_{\text{SAT}}$ et ont donc calculé ΔP_N directement avec l'équation III.8. Cette approximation est correcte lorsque la nucléation se produit à une pression proche de la pression de saturation (c'est-à-dire quand $\sigma \rightarrow 0$). Mais pour des valeurs de σ de l'ordre de 0.1 N.m^{-1} , comme dans le cas du système rhyolite-H₂O, la nucléation intervient à des pressions très inférieures à la pression de saturation en eau et P_G^* peut être inférieure de plusieurs dizaines de MPa à P_{SAT} (voir l'application no. 2 ci-dessous).

Pour estimer la pression de nucléation P_N et en déduire ΔP_N , il faut d'abord calculer l'évolution du taux de nucléation J et de la densité numérique de bulles n_{3D} avec la pression P_L au cours du processus de décompression. Pour ce calcul, j'ai utilisé la théorie classique de la nucléation en procédant par les étapes suivantes :

- (1) Fixer les valeurs des principaux paramètres physiques ou chimiques dans les équations (III.7) à (III.10) : P_{SAT} , T_K , X_M , ρ_{liq} , D , σ ; puis entrer la valeur du taux de décompression, $|dP/dt|$ (on considère la cas d'une décompression linéaire, donc $|dP/dt|$ est constant).
- (2) Définir une suite de valeurs de la pression liquide, $P_{L,i}$, décroissant de P_{SAT} à 0. Dans les calculs ci-dessous, j'ai utilisé des décréments de pression de 0.1 MPa.
- (3) Calculer, pour chaque valeur $P_{L,i}$, la pression interne de gaz dans un embryon de taille critique avec l'équation (III.7), le taux de nucléation J_i avec l'équation (III.8), le temps t_i écoulé

depuis le début de la décompression et la densité numérique de bulles cumulée n_i . Le temps t_i est égal à :

$$t_i = \frac{P_{SAT} - P_{L,i}}{|dP/dt|} \quad (III.11)$$

et la densité numérique de bulles cumulée s'écrit :

$$n_i \approx \sum_{j=1}^i \left(\frac{J_{j-1} + J_j}{2} \right) \times (t_j - t_{j-1}) \quad (III.12)$$

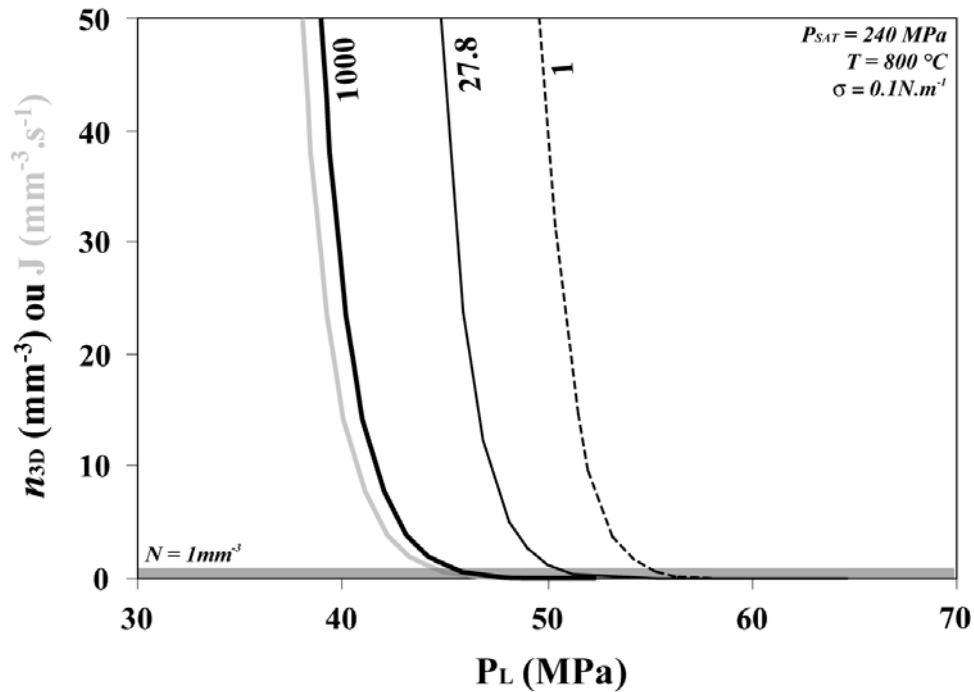


Figure III-16 : Taux de nucléation J (trait gras clair) et densités numériques de bulles (trait gras, trait fin et tiretés : taux de décompression égal à 1000 kPa/s, 27.8 kPa/s et 1 kPa/s, respectivement) en fonction de la pression. La droite à $N = 1 \text{ mm}^{-3}$ marque la densité numérique de bulles moyenne à partir de laquelle la nucléation est détectable dans les charges expérimentales. Paramètres de calcul : $P_{SAT} = 240 \text{ MPa}$ et $T = 800^\circ\text{C}$ (d'où $X_m = 0.032$; Zhang et al., 1999), $\Omega_L = 2 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ (Holtz et al., 1995), $\rho_{liq} \approx 2250 \text{ kg/m}^3$, $D = 1.75 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Zhang et Behrens, 2000) et $\sigma \approx 0.1 \text{ N/m}$.

La Figure III-16 montre l'augmentation de n_{3D} avec la diminution de la pression pour des taux de décompression égaux à 1000, 27.8 et 1 kPa/s, pour un liquide rhyolitique saturé en eau à 240 MPa et 800°C. Pour le calcul, on a posé $X_M = 0.032$ (Zhang et al., 1999), $\rho_{liq} \approx 2250 \text{ kg.m}^{-3}$, $D = 1.75 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Zhang et Behrens, 2000) et $\sigma \approx 0.1 \text{ N.m}^{-1}$. L'évolution de J avec P_L est montrée pour comparaison. Le taux de nucléation augmente systématiquement avec la chute de

pression, mais sa valeur reste négligeable jusqu'à environ 60 MPa ($J \approx 10^{-5} \text{ mm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) ; ensuite J croît rapidement : $J \approx 0.03 \text{ mm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 50 MPa, puis $J \approx 16 \text{ mm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 40 MPa. Si J est indépendant de $|dP/dt|$ (cf équation III.8), il n'en est pas de même de la densité numérique de bulles. Dans l'équation III.12, on voit en effet que le nombre de bulles nucléées par unité de volume entre les temps t_{j-1} et t_j est le produit du taux de nucléation moyen, $(J_j + J_{j-1})/2$, par la durée de l'incrément $t_j - t_{j-1}$: le premier terme est indépendant du taux de décompression, mais le second terme est bien sûr d'autant plus grand que $|dP/dt|$ est plus petit. Pour une même pression, la densité numérique cumulée est donc d'autant plus grande que la décompression est plus lente (Figure III-16).

Connaissant la densité numérique de bulles en fonction de la pression (Figure III-16), on peut estimer la pression de nucléation à condition de faire une hypothèse sur la densité minimale détectable expérimentalement. Cette densité minimale dépend du volume de l'échantillon et des conditions d'observation. Dans le cas d'échantillons parfaitement transparents d'une dizaine de mm^3 (cas de l'étude de Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004), on peut admettre que la nucléation peut être détectée dès l'apparition de la première bulle, c'est-à-dire, pour une densité numérique de 0.1 mm^{-3} . Dans des cas moins favorables, par exemple le cas de nos verres expérimentaux riches en microcristaux d'hématite et pratiquement opaques, on estime qu'une densité minimale de l'ordre de 1 mm^{-3} est nécessaire pour détecter de manière systématique la nucléation : dans ces conditions, lorsque l'on casse le verre en deux, une ou plusieurs bulles seront soit coupées par le plan de fracture soit suffisamment proches du plan pour être visibles par transparence sous la loupe binoculaire ou en microscopie optique (dans ce type d'échantillons, l'utilisation d'une technique d'observation plus sophistiquée comme la microtomographie permettrait de réduire la densité minimale détectable à $\approx 0.1 \text{ mm}^{-3}$ comme dans les échantillons transparents). Si l'on admet que la nucléation est détectée quand $n_i = 1 \text{ mm}^{-3}$ (Figure III-16), on calcule des pressions de nucléation de 45.2 MPa, 50.6 MPa et 55.1 MPa pour $|dP/dt| = 1000 \text{ kPa/s}$, 27.8 kPa/s et 1 kPa/s, respectivement. En s'appuyant sur la théorie classique de la nucléation, on montre donc que la nucléation commence à une pression d'autant plus élevée que la décompression est plus lente (ce qui est un résultat intuitif). L'effet du taux de décompression sur la pression de nucléation est cependant très modeste: $\approx 10 \text{ MPa}$ pour une gamme de 3 ordres de grandeur de $|dP/dt|$.

Application no. 2 : variation de la pression de nucléation avec la tension superficielle. La Figure III-17 illustre les variations de P_G^* et P_N en fonction de la tension de surface σ pour un liquide rhyolitique saturé en eau à $P_{\text{SAT}} = 200 \text{ MPa}$ et $T = 800^\circ\text{C}$, soit une teneur en eau de 6 % pds ;

dans ces conditions, on a $X_M = 0.0256$ (Zhang et al., 1999), $\rho_{liq} \approx 2245 \text{ kg.m}^{-3}$ et $D = 1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Zhang et Behrens, 2000). Pour le calcul de P_N , j'ai fait l'hypothèse que la nucléation des bulles est détectée lorsque la densité numérique de bulles n_{3D} atteint 1 mm^{-3} .

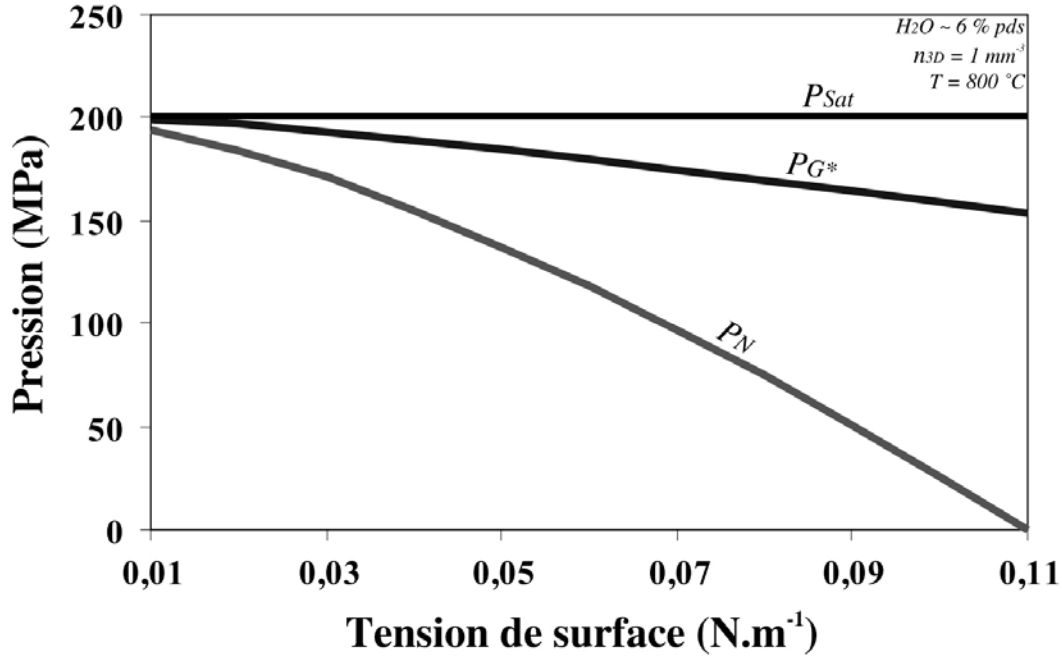


Figure III-17 : Pression interne dans l'embryon critique (P_{G^*}) et pression de nucléation (P_N) en fonction de la tension de surface. Pour le calcul de P_N , on admet que la nucléation est détectée quand $n_{3D} = 1 \text{ mm}^{-3}$. Paramètres de calcul : $P_{SAT} = 200 \text{ MPa}$ et $T = 800^\circ\text{C}$, soit une teneur en eau de 6% pds, d'où $X_M = 0.0256$ (Zhang et al., 1999), $\rho_{liq} \approx 2245 \text{ kg/m}^3$ et $D = 1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Zhang et Behrens, 2000) ; on pose $\Omega_L = 2 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ (Holtz et al., 1995) et $dP/dt = -1 \text{ kPa/s}$.

σ (N.m^{-1})	r^* (nm)	P_{G^*} (MPa)	P_N (MPa)
0.01	4,56	198.4	194
0.03	2,70	192	169.8
0.05	2,11	183.5	136.1
0.07	1,79	173.7	95.7
0.09	1,59	163.3	50
0.11	1,44	152.6	-0.1

Tableau III-6 : Variation, selon la théorie classique, des paramètres de la nucléation homogène des bulles dans un liquide rhyolitique saturé en eau à 200 MPa-800°C (pour les paramètres du calcul, voir la légende de la Figure III-17).

Les résultats confirment bien le fait que, pour un liquide rhyolitique saturé en eau à 200 MPa et 800°C, la pression de nucléation P_N est fortement sensible à la tension de surface σ (Figure III-17 ; Tableau III-6) : P_N diminue énormément avec l'augmentation de σ tandis que la pression interne dans l'embryon critique P_G^* décroît plus légèrement. Autrement dit, la valeur de ΔP_N requis pour la nucléation est d'autant plus importante que la tension de surface liquide-gaz est forte. Pour $\sigma \geq 0.11 \text{ N.m}^{-1}$, le calcul donne des valeurs de $P_N < 0$, ce qui signifie que, en théorie, le liquide peut atteindre la surface terrestre sans subir d'événement de nucléation homogène de bulles. On constate que l'approximation $P_G^* = P_{SAT}$ aboutirait à une surestimation de P_N (et donc une sous-estimation de ΔP_N) de 2 MPa pour $\sigma = 0.01 \text{ N.m}^{-1}$ à 47 MPa pour $\sigma = 0.11 \text{ N.m}^{-1}$ (Tableau III-6).

J'ai étudié également l'effet d'autres paramètres sur la pression de nucléation, en particulier T et D . Pour ce calcul, j'ai posé $P_{SAT} = 200 \text{ MPa}$ et j'ai négligé les légères variations de la solubilité de l'eau avec la température. Les deux paramètres T et D ne pouvant être modifiés indépendamment l'un de l'autre, j'ai considéré une gamme de température de 200°C, et pour les différentes valeurs de T , j'ai déterminé le coefficient de diffusion de l'eau à l'aide du modèle de Zhang et Behrens (2000) : D augmente de $7.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 700°C à $2.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 900°C. Toutes choses égales par ailleurs, la pression de nucléation augmente avec la température, mais cette augmentation est relativement modeste (Tableau III-7) : 21 MPa sur une gamme de T de 200°C. Les paramètres T et D sont donc de second ordre par rapport à σ dans le contrôle de la pression de nucléation.

T (°C)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	r^* (nm)	P_G^* (MPa)	P_N (MPa)
700	$7,45 \cdot 10^{-12}$	1,55	160.0	50.2
750	$1,11 \cdot 10^{-11}$	1,59	163.2	56.4
800	$1,56 \cdot 10^{-11}$	1,63	166	61.9
850	$2,17 \cdot 10^{-11}$	1,67	168.4	66.9
900	$2,88 \cdot 10^{-11}$	1,71	170.6	71.5

Tableau III-7 : Variation, selon la théorie classique, des paramètres de la nucléation homogène des bulles dans un liquide rhyolitique saturé en eau à 200 MPa et contenant 6 % pds H₂O en fonction de la température et de la diffusivité de l'eau. On pose $\sigma = 0.085 \text{ N.m}^{-1}$; les autres paramètres sont les mêmes que dans la légende de la Figure III-17.

Application pratique : calcul de la tension de surface σ_{LG} dans la rhyolite Güney Dag saturée en eau à 240 MPa-800°C. A partir des pressions de nucléation homogène mesurées expérimentalement, Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) ont appliqué la théorie classique pour calculer la tension de surface σ_{LG} associée aux interfaces entre les bulles d'eau et la rhyolite Güney Dag saturée en eau à 240 MPa-800°C (6.9-7.0 % pds H₂O). Comme Hurwitz et Navon (1994), ils ont fait l'approximation $P_{SAT} = P_G^*$, ce qui conduit à une surestimation significative de σ_{LG} : 0.106 N.m⁻¹ au lieu de 0.085 N.m⁻¹, comme on le montre ci-dessous.

Dans un liquide rhyolitique contenant une fraction massique d'eau totale $X = 0.07$ (eau moléculaire + ions hydroxyls) saturé à 240 MPa et 800°C, la fraction massique d'eau moléculaire est égale à $X_M = 0.032$ (Zhang et al., 1999). Pour calculer la masse volumique du liquide rhyolitique à $T = 800^\circ\text{C}$ et $X = 0.07$, j'ai utilisé la méthode de Lange et Carmichael (1987), avec un volume molaire de l'eau dans le verre rhyolitique de 12.0 cm³.mol⁻¹ pour prendre en compte l'effet de l'eau (Silver et al., 1990) : j'obtiens une valeur d'environ 2245 kg.m⁻³. La diffusivité de l'eau est égale à $1.47 \cdot 10^{-11}$ m².s⁻¹ à la pression de nucléation (Zhang et Behrens, 2000). Une fois tous ces paramètres fixés, j'ai calculé l'évolution de la densité numérique de bulles avec la pression P_L pour différentes valeurs de σ_{LG} , en suivant la même procédure que dans l'application no. 1 ci-dessus. La valeur de σ_{LG} pour laquelle la théorie classique prévoit une densité numérique de bulles de 0.1 mm⁻³ pour une pression égale à la pression de nucléation déterminée expérimentalement, à savoir 90 ± 2 MPa pour des taux de décompression compris entre 27.8 et 1000 kPa/s, est égale à 0.085 N.m⁻¹. Cette valeur est en excellent accord avec la tension de surface prévue par le modèle de Bagdassarov et al. (2000) dans nos conditions expérimentales : 0.087 N.m⁻¹.

III.3.1.2) Cas de la nucléation hétérogène

En présence de cristaux, la nucléation des bulles peut se faire dans des conditions de sursaturation en volatils moins sévères que dans le cas de la nucléation homogène. En effet, la pression de sursaturation requise pour la nucléation hétérogène des bulles, $\Delta P_{N\text{-hét}}$, est réduite d'un facteur $(\phi)^{1/2}$ par rapport au cas de la nucléation homogène (Hurwitz et Navon, 1994) :

$$\Delta P_{N\text{-Hét}} = \sqrt{\phi} \times \Delta P_{N\text{-Hom}} \quad (\text{III.13})$$

où $\Delta P_{N\text{-Hom}}$ est la pression de sursaturation dans le cas de la nucléation homogène et ϕ est un facteur contrôlé par les relations de mouillage de la bulle sur le substrat cristallin (Figure III-18). Ce facteur de mouillage est donné par la relation :

$$\phi = \frac{(2 - \cos \theta) \times (1 + \cos \theta)^2}{4} \quad (\text{III.14})$$

où θ est l'angle de raccordement (ou angle de mouillage) à la jonction du cristal, du verre et de la bulle.

L'angle de raccordement θ est déterminé par les valeurs relatives des tensions superficielles solide/liquide, solide/gaz et liquide/gaz : σ_{SL} , σ_{SG} et σ_{LG} , respectivement. A l'équilibre textural, on peut écrire que la somme vectorielle des tensions superficielles est nulle ; dans le plan parallèle à la face cristalline, on obtient (Figure III-19) :

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (\text{III.15})$$

Cette relation montre que la configuration mouillante ($\theta > 90^\circ$, donc $\cos \theta < 0$) correspond au cas $\sigma_{SG} < \sigma_{SL}$: la bulle adopte donc une géométrie qui permet d'augmenter l'aire de l'interface solide/gaz aux dépens de l'interface liquide/gaz, de plus forte énergie interfaciale. La configuration non mouillante ($\theta < 90^\circ$) correspond au cas contraire : $\sigma_{SG} > \sigma_{SL}$.

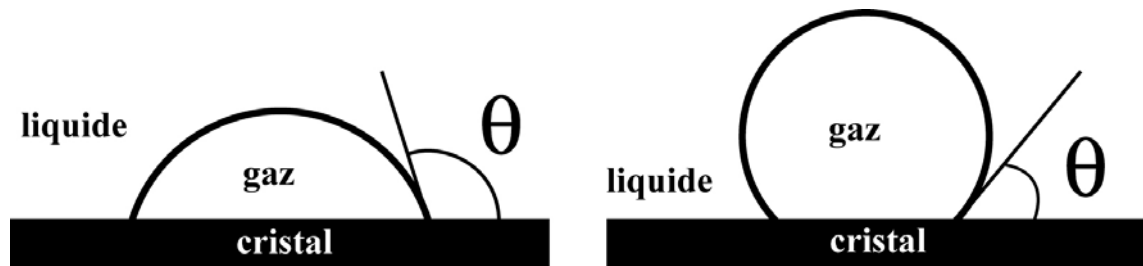


Figure III-18 : Relation de mouillage entre une bulle et une face cristalline. Selon la valeur de l'angle de raccordement (ou de mouillage) θ , la bulle est dite mouillante ($\theta > 90^\circ$; à gauche) ou non mouillante ($\theta < 90^\circ$; à droite).

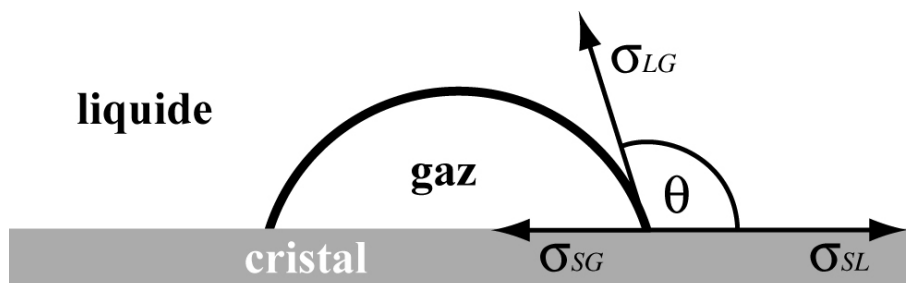


Figure III-19 : Schéma d'une bulle sur une face cristalline et représentation des tensions superficielles agissant sur la ligne de jonction des trois phases (la section est perpendiculaire à la ligne de jonction solide-liquide-gaz).

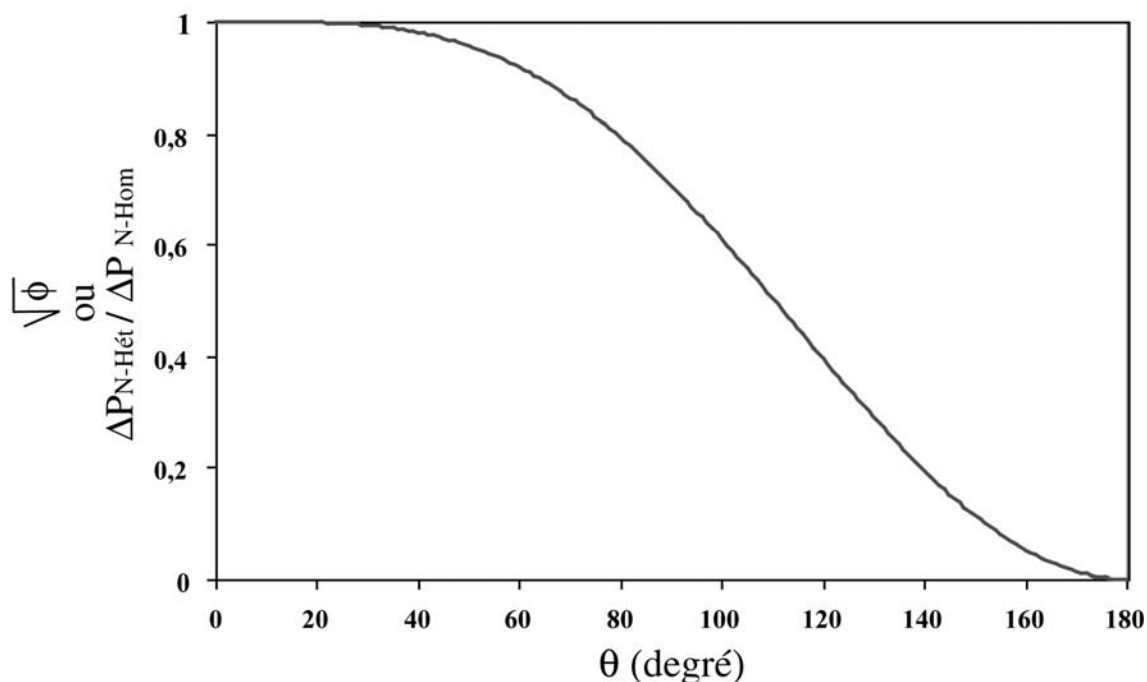


Figure III-20 : Evolution de la racine carrée du facteur de mouillage ϕ ou du rapport $\Delta P_{N-hét}/\Delta P_{N-hom}$ en fonction de l'angle de raccordement θ de la bulle sur la face cristalline (Figure III-18).

Lorsque $\theta = 0^\circ$ (cas de bulles parfaitement non mouillantes), le facteur ϕ est égal à 1 (équation III.14) : la présence de cristaux n'affecte pas les conditions de la nucléation des bulles. Pour θ croissant de 0° à 180° , ϕ diminue de 1 à 0 et la présence de cristaux favorise la nucléation des bulles (Figure III-20). Cependant l'effet reste très modeste même pour des angles de raccordement relativement élevés : par exemple, pour $\theta = 60^\circ$, le facteur $(\phi)^{1/2}$ dans l'équation III.13 est égal à 0.92, c'est-à-dire, que le degré de sursaturation requis pour la nucléation des bulles sur les cristaux est réduit de seulement $\approx 8\%$ par rapport au cas de la nucléation homogène. Il faut que θ dépasse 110° pour réduire de plus de moitié le degré de sursaturation. Dans le cas de bulles parfaitement mouillantes ($\theta = 180^\circ$), $\Delta P_{N-hét} = 0$.

III.3.2) DEGRES DE SURSATURATION DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-EAU

III.3.2.1) Signification des forts degrés de sursaturation mesurés expérimentalement

Le premier résultat important, acquis dès l'ouverture des capsules, est la présence d'un très fort degré de sursaturation requis pour la nucléation des bulles dans le système rhyolite-hématite-H₂O. Les verres rhyolitiques hydratés à 200 MPa et 800°C ($\approx 6\%$ pds H₂O) et saturés en hématite, ont des pressions de nucléation estimées à 63 MPa pour la série de décompression à

1000 kPa/s, et à 70 MPa pour la série de décompression à 27.8 kPa/s. Malgré la présence d'une multitude de microcristaux d'hématite, les degrés de sursaturation ΔP_N restent donc relativement élevés : ≈ 137 MPa à 1000 kPa/s et 130 MPa à 27.8 kPa/s. Pour comparaison, la valeur de ΔP_N dans le cas de la nucléation homogène dans le même système rhyolite-H₂O, pour un magma hydraté à 240 MPa et 800°C (≈ 7 % pds H₂O), est d'environ 150 MPa avec une pression de nucléation de 90 MPa.

Les valeurs élevées de ΔP_N impliquent un caractère non mouillant des bulles d'eau dans le système rhyolite-hématite-H₂O. L'angle de raccordement n'a pas pu être mesuré directement du fait de la petite taille des cristaux (y compris dans l'expérience de longue durée IK#12 qui n'a pas montré de mûrissement important des cristaux). Cependant cet angle peut être estimé si l'on connaît les degrés de sursaturation requis pour la nucléation homogène, ΔP_{N-hom} , et pour la nucléation hétérogène, $\Delta P_{N-hét}$, dans des systèmes et des conditions similaires (cf équations III.13 et III.14). Dans le cas présent, il n'y a pas de mesure directe de ΔP_{N-hom} dans des conditions similaires à nos expériences, mais une estimation est possible par extrapolation à partir des travaux de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004). Comme les travaux en question ont été faits dans des conditions plus réductrices (tampon Ni-NiO) que les nôtres (tampon Mn₂O₃-Mn₃O₄), nous devons faire l'hypothèse d'un effet limité des conditions d'oxydo-réduction sur les paramètres de la nucléation. Les pressions de nucléation homogène des bulles dans la composition Güney Dag saturée à 240 MPa-800°C (6.9-7 % pds H₂O) correspondent à une tension de surface σ_{LG} égale à 0.085 N/m (voir ci-dessus). La valeur de la tension de surface pour un liquide rhyolitique diminue avec l'augmentation de la teneur en eau, à raison de -0.013 (± 0.008) N.m⁻¹ par % pds H₂O (Mangan et Sisson, 2005). On en déduit une valeur de σ_{LG} égale à 0.096 (± 0.007) N.m⁻¹ pour la composition Güney Dag saturée en eau à 200 MPa-800°C (6.0-6.1 % pds H₂O). Pour cette gamme de tension superficielle et pour un taux de décompression de 1000 kPa/s, la théorie classique prévoit des pressions de nucléation homogène comprises entre 52 MPa ($\sigma_{LG} = 0.089$ N.m⁻¹) et 17 MPa ($\sigma_{LG} = 0.103$ N.m⁻¹), c'est-à-dire des ΔP_{N-hom} dans la gamme 148-183 MPa.

Avec $\Delta P_{N-hét} = 137$ MPa et ΔP_{N-hom} dans la gamme 148-183 MPa, le facteur de mouillage ϕ varie de 0.56 à 0.86 (équation III-13) et l'angle de raccordement de 85 à 57° (équation III.14). Ce résultat confirme le caractère non mouillant des bulles d'eau par rapport à l'hématite, d'où l'effet très limité de l'hématite sur la pression de nucléation des bulles (réduction du degré de sursaturation requis pour la nucléation d'environ 7 à 25 %). Ce caractère non mouillant implique que $\sigma_{SG} > \sigma_{SL}$ dans le système rhyolite-hématite-eau, on ne peut pas préciser la valeur absolue de

chacune de ces deux tensions, mais leur différence est donnée par la relation III.15 : $\sigma_{SG} - \sigma_{SL} \approx 0.100 * \cos(57 - 85) \approx 0.054 - 0.009 \text{ N.m}^{-1}$.

III.3.2.2) Estimation de la tension de surface effective dans le système rhyolite-hématite-H₂O

Pour comparer les densités numériques de bulles expérimentales aux prévisions numériques du modèle de Toramaru (1995 ; voir § III.3.3.2), on a besoin de connaître la tension de surface "effective" du système, σ_{eff} . Cette valeur σ_{eff} est définie comme la valeur de la tension σ_{LG} pour laquelle on aurait nucléation homogène à la même pression que celle observée dans les expériences de nucléation hétérogène. En raison de la taille de nos charges expérimentales, on admet que la nucléation est détectée à partir de $n_{3D} = 1 \text{ mm}^{-3}$: on recherche donc la valeur de σ_{LG} pour laquelle la théorie classique prévoit une densité numérique de bulles de 1 mm^{-3} pour une pression égale à la pression de nucléation déterminée expérimentalement. Il faut préciser que la tension de surface effective n'est pas associée à un type d'interface en particulier et n'a pas de réalité physique.

Paramètres	Nucl. hétérogène ¹	Nucl. homogène ²
$P_{SAT} \text{ (Pa)}$	$2*10^8$	$2.4*10^8$
$T \text{ (K)}$	1073	1073
$-dP/dt \text{ (Pa.s}^{-1}\text{)}$	1000	1000
$D_{H_2O} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	$1,06*10^{-11}$	$1,47*10^{-11}$
$\rho_{liq} \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	2245	2245
X_M	0.0256	0.0320
$\sigma \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$	0.081	0.085

Tableau III-8 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour estimer : (1) la tension de surface effective dans le système rhyolite-hématite-H₂O (mes expériences de nucléation hétérogène) ; et (2) la tension de surface σ_{LG} dans le système rhyolite-H₂O (expériences de nucléation homogène de Mourtada-Bonnefoi et Laporte ; 2004). Les tensions de surface calculées sont données dans la dernière ligne.

Pour le calcul de σ_{eff} , j'affecte d'abord aux variables les valeurs correspondant au système et aux conditions expérimentales (Tableau III-8), puis j'applique la même procédure que pour la construction de la Figure III-16 (voir § III.3.1.1). J'ai fait varier le paramètre σ_{LG} jusqu'à

avoir $n_{3D} \approx 1 \text{ mm}^{-3}$ pour $P_L = 63 \text{ MPa}$ (pour la série de décompression à 1000 kPa/s). Pour le système rhyolite-hématite-H₂O, on obtient ainsi une bonne correspondance entre la théorie et les expériences pour $\sigma_{\text{eff}} = 0.081 (\pm 0.001) \text{ N.m}^{-1}$.

III.3.2.3) Effet du taux de décompression sur la pression de nucléation

Si l'on considère que la nucléation est détectée à partir d'une densité numérique de bulles de 1 mm^{-3} et que la tension de surface effective du système est égale à 0.081 N.m^{-1} , la théorie classique prévoit des pressions de nucléation de 63 et 67 MPa pour les taux de décompression respectifs de 1000 et 27.8 kPa/s (Figure III-21). Ce résultat montre que la vitesse d'ascension du magma a un effet très limité sur la pression de nucléation. Il est en bon accord avec mes résultats expérimentaux qui indiquent une pression de nucléation légèrement supérieure dans la série à 27.8 kPa/s ($P_N = 70 \text{ MPa}$) par rapport à la série à 1000 kPa/s ($P_N = 63 \text{ MPa}$). Un comportement similaire a déjà été mis en évidence dans le cas de la nucléation homogène (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004).

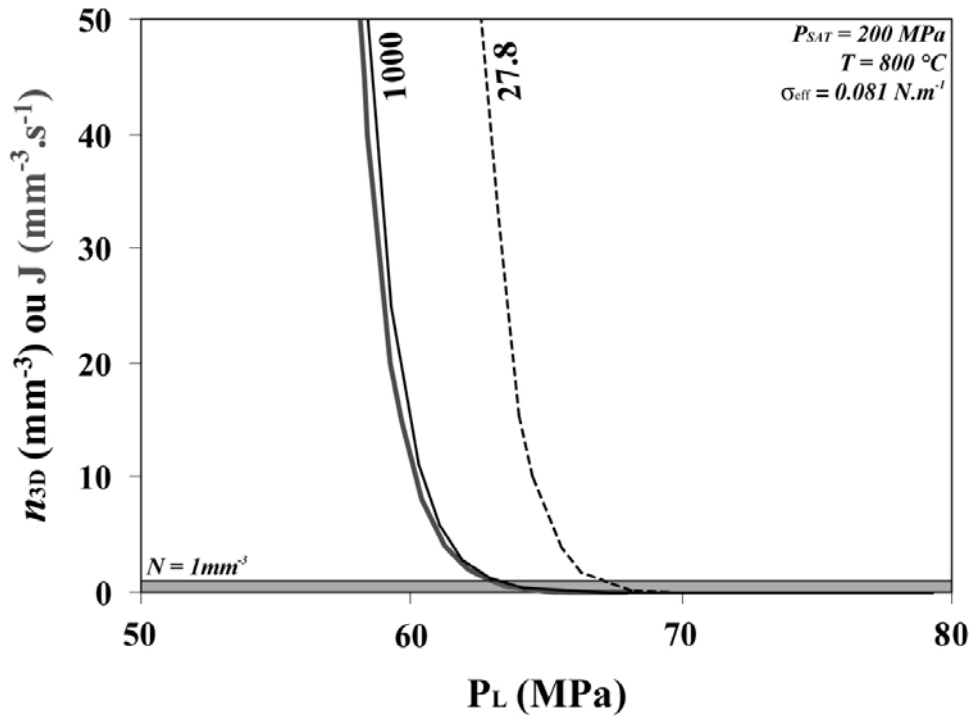


Figure III-21 : Taux de nucléation J (trait gras) et densités numériques de bulles (trait fin et tiretés : taux de décompression égal à 1000 kPa/s et 27.8 kPa/s, respectivement) en fonction de la pression. La droite à $N = 1 \text{ mm}^{-3}$ marque la densité numérique de bulles moyenne à partir de laquelle la nucléation est détectable dans les charges expérimentales. Paramètres de calcul : $P_{SAT} = 200 \text{ MPa}$ et $T = 800^\circ\text{C}$ (d'où

$X_m = 0.0256$; Zhang et al., 1999), $\rho_{liq} \approx 2245 \text{ kg/m}^3$, $D = 1.06 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Zhang et Behrens, 2000) et $\sigma_{eff} = 0.085 \text{ N/m}$.

III.3.3) DENSITES NUMERIQUES DE BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-EAU

III.3.3.1) Arrêt de la nucléation et stabilisation de la densité numérique de bulles

Plusieurs résultats importants ressortent de l'évolution de la densité numérique des bulles dans mes expériences de décompression :

(1) Dans un magma décomprimé à taux constant, la densité numérique de bulles (par unité de volume de liquide) n_{3D} montre une évolution caractérisée par une augmentation très rapide du nombre de bulles une fois la pression de nucléation franchie ; cette étape, très limitée dans la durée (3-5s dans la série à 1000 kPa/s et 100-150s dans la série à 27.8 kPa/s), est suivie par une augmentation moins rapide de n_{3D} pour atteindre une valeur maximale, avant de diminuer sous l'effet du processus de coalescence. Ce comportement est expliqué par un ralentissement puis un arrêt total de la nucléation qui aboutissent à une stabilisation de la densité de bulles vers les basses pressions.

(2) Les densités de bulles sont fortement sensibles au taux de décompression. L'arrêt de la nucléation décrit ci-dessus se produit à une valeur de n_{3D} qui augmente avec le taux de décompression. La densité maximale de bulles par unité de volume de liquide mesurée dans nos échantillons est de $\approx 5900 \text{ mm}^{-3}$ pour la série à 1000 kPa/s, contre seulement 81 mm^{-3} pour la série à 27.8 kPa/s.

(3) Les densités de bulles mesurées dans les liquides rhyolitiques (81 ou 5900 bulles/mm^3) sont toujours inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux densités numériques de cristaux ($8.7 * 10^5 \text{ cristaux/mm}^3$). Cette observation implique d'une part que le nombre de cristaux dans le magma ne contrôle pas le nombre de bulles lors de l'ascension du magma, et d'autre part que la grande majorité des cristaux ne servent pas de site de nucléation hétérogène pour les bulles.

L'arrêt rapide de la nucléation et la stabilisation du nombre de bulles constituent deux des principaux enseignements de nos expériences. Pour expliquer ces observations, on peut envisager l'hypothèse d'un plafonnement du nombre de bulles qui ne pourrait pas dépasser une valeur maximale, correspondant grosso modo au nombre de microcristaux d'hématite par unité de volume de liquide : la nucléation s'arrêterait une fois que chaque microcristal aurait servi de

support à la nucléation d'une bulle. Cette hypothèse n'est pas satisfaisante pour deux raisons : (i) dans les deux séries expérimentales, les densités numériques de bulles sont très inférieures aux densités numériques de cristaux, c'est-à-dire que la condition de plafonnement n'est réalisée dans aucune des deux séries ; et (ii) les densités numériques de cristaux ne sont pas sensiblement différentes entre les deux séries d'expériences, et ne permettent donc pas d'expliquer la différence des densités numériques de bulles à 27.8 et 1000 kPa/s. Dans les sections qui suivent, on explique l'arrêt de la nucléation en s'appuyant sur les simulations numériques de l'ascension et de la vésiculation des magmas réalisées par Toramaru (1989, 1995).

III.3.3.2) Le modèle de Toramaru

Toramaru (1989, 1995) a simulé numériquement l'ascension et la vésiculation des magmas dans des conduits volcaniques. Dans ses simulations, il a observé systématiquement des événements de nucléation de très courte durée : le taux de nucléation augmente très rapidement dès le franchissement de la pression de nucléation, atteint un maximum, puis chute vers une valeur nulle. L'effet d'un tel comportement sur la densité numérique de bulles est une augmentation très importante du nombre de bulles, équivalente à celle prévue par la théorie classique, suivie d'une stabilisation au niveau d'une valeur stationnaire de n_{3D} . Toramaru explique ce comportement particulier par la transition d'un régime dominé par la nucléation, à un régime dominé par la croissance diffusive des bulles.

Pour expliquer l'arrêt de la nucléation, considérons un magma rhyolitique avec une fraction massique d'eau initiale X_0 , et une loi de solubilité de l'eau en fonction de la pression notée $S(P_L)$. Lors de la décompression de ce magma, le degré de sursaturation en eau dans le liquide augmente jusqu'à atteindre le seuil requis pour la nucléation. Une bulle germe alors dans le magma et grossit, alimentée par la diffusion centripète des molécules d'eau du liquide environnant vers la phase gazeuse (un processus que l'on appelle "croissance diffusive"). La bulle est ainsi entourée d'un halo appauvri en eau dont l'épaisseur augmente au cours du temps ; à l'intérieur de ce halo, la concentration en eau décroît d'une valeur égale à X_0 à la périphérie, à une valeur égale à la solubilité $S(P_L)$ au contact de la bulle (P_L est la pression de liquide à l'instant considéré ; Figure III-22). Au moins dans la partie interne du halo, la plus appauvrie en eau, le degré de sursaturation en eau devient rapidement inférieur à la valeur requise pour déclencher la nucléation de nouvelles bulles.

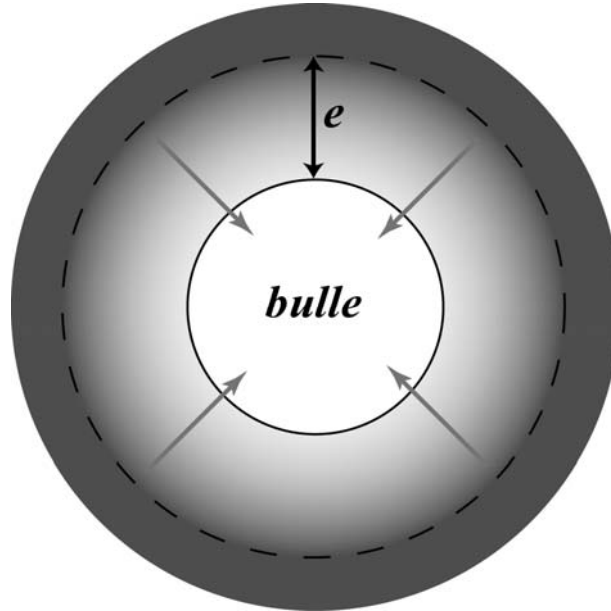


Figure III-22 : Croissance diffusive d'une bulle d'eau dans un magma : la bulle est entourée d'un halo appauvri en eau, à cause de la diffusion des molécules d'eau du liquide environnant vers la phase gazeuse. L'épaisseur du halo est de la forme : $e \approx (2Dt)^{1/2}$, où t est le temps écoulé depuis l'instant de la nucléation.

A plus grande échelle, le magma évolue continuellement et passe progressivement d'un état avec un faible nombre de bulles, dans les premiers instants de la nucléation, à un état où la densité de bulles est plus élevée (Figure III-23). Lorsque le magma comporte un nombre de bulles réduit, une large fraction volumique de liquide reste fortement sursaturé en volatils car seule une infime frange autour de chaque bulle est appauvrie en eau : la nucléation peut donc continuer. Au cours du temps, le nombre de bulles augmente et la distance moyenne entre les bulles diminue ; parallèlement, le halo appauvri en eau autour de chaque bulle s'épaissit. On a donc une réduction progressive de la fraction volumique de liquide fortement sursaturé en eau jusqu'au point où tous les halos se chevauchent : le degré de sursaturation en volatils est partout réduit à une valeur inférieure au seuil requis pour la nucléation de bulles supplémentaires. Ce scénario permet d'expliquer la chronologie des événements de nucléation dans nos expériences, avec une phase de nucléation massive, suivie d'un ralentissement puis finalement d'un arrêt de la nucléation. Après l'arrêt de la nucléation, le système entre dans un régime avec n_{3D} stationnaire,

la croissance diffusive des bulles prenant le pas sur la nucléation pour maintenir le degré de sursaturation en volatils à un bas niveau, malgré la baisse continue de pression.

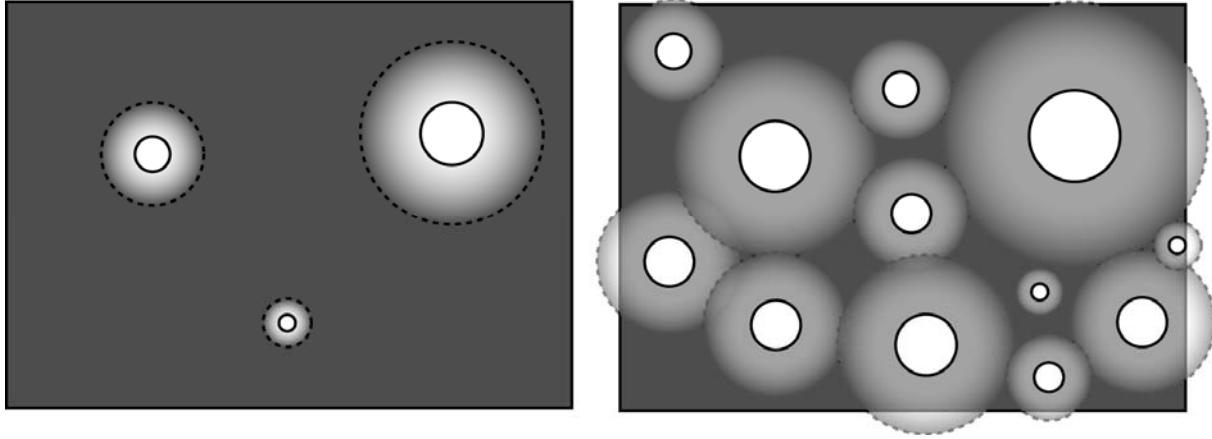


Figure III-23 : Schéma montrant un magma avec une faible densité numérique de bulles juste au-dessous de la pression de nucléation (à gauche), et un magma avec une forte densité numérique de bulles à plus basse pression (à droite). Les halos appauvris en eau autour des bulles sont figurés.

Toramaru (1995) a établi que, pour un magma ascendant à une vitesse constante, la densité numérique des bulles dépend de trois paramètres principaux : la tension de surface σ_{LG} , la diffusivité de l'eau D et le taux de décompression dP/dt . En faisant varier les paramètres d'entrée dans ses simulations numériques, il a pu déterminer la relation entre la valeur de n_{3D} en régime stationnaire, n_{STAT} , et les paramètres ci-dessus dans le cas d'un liquide magmatique contenant l'eau comme seule espèce volatile (Toramaru, 2006) :

$$n_{STAT} = 34 \cdot C_0 \left(\frac{16\pi\sigma_{LG}^3}{3kT_K P_0^2} \right)^{-2} \left(\frac{\Omega_L P_0}{kT_K} \right)^{-1/4} \left(\frac{kT_K C_0 D P_0^2}{4\sigma_{LG}^2 |dP/dt|} \right)^{-3/2} \quad (III.16)$$

où C_0 représente la concentration en eau de départ (exprimée en nombre de molécules d'eau par m³ de liquide), T_K la température, P_0 la pression de départ, Ω_L le volume de l'eau moléculaire dans le liquide (fixé à $3 \cdot 10^{-29}$ m³ dans les calculs de Toramaru). Les rapports entre parenthèses dans l'équation III.16 correspondent à trois nombres sans dimension utilisés dans les simulations numériques. Dans la version d'origine de l'équation III.16 (Toramaru, 1995), le facteur 34 était remplacé par un facteur 10.

Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) ont montré qu'il y avait un excellent accord entre les densités numériques de bulles expérimentales et les valeurs calculées avec l'équation III.16

(dans sa version de 1995, avec un facteur 10 à la place du facteur 34). J'ai recalculé les densités numériques de bulles stationnaires prédites par le modèle de Toramaru (1995, 2006) en utilisant : (i) $\sigma_{LG} = 0.085$ N/m (au lieu de 0.106 N/m dans l'article de Mourtada-Bonnefoi et Laporte) ; et (ii) la nouvelle version de l'équation de Toramaru (III.16). Les résultats des calculs théoriques sont détaillés dans le tableau III-9 : on constate qu'il y a un accord excellent entre les densités mesurées et calculées dans les séries à 167 et 1000 kPa/s (les valeurs calculées sont supérieures d'un facteur 2 aux valeurs observées), et un accord un peu moins bon pour la série à 27.8 kPa/s (la valeur calculée est supérieure d'un facteur 9 à la valeur observée). L'ensemble des calculs suggère que le modèle de Toramaru a tendance à légèrement surestimer les densités numériques de bulles. J'insiste sur le fait que cet accord globalement très bon entre le modèle et les expériences est obtenu sans le moindre ajustement de variables.

$ dP/dt $	n_{3D} (mm ⁻³), MBL 2004		n_{3D} (mm ⁻³), cette étude	
	Observé	Calculé	Observé	Calculé
27,8 kPa/s	6,8	60,7	81	111.6
167 kPa/s	470	892	-	-
1000 kPa/s	5800	13100	5900	24100

Tableau III-9 : Tableau récapitulatif des densités numériques de bulles observées et calculées : (1) pour l'étude de la nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O (MBL 2004, pour Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004) ; et (2) pour mon étude de la nucléation hétérogène dans le système rhyolite-hématite-H₂O. Pour le calcul, on a utilisé l'équation III.16 avec les valeurs des paramètres appropriées aux deux séries d'expériences ; pour la tension de surface, on a pris 0.085 N/m pour le cas de la nucléation homogène et 0.081 N/m pour le cas de la nucléation hétérogène (c'est-à-dire, la tension de surface effective calculée dans la section III.3.2.2).

III.3.3.3) Application du modèle de Toramaru au système rhyolite-hématite-eau

J'ai montré que les densités numériques de bulles, dans mes expériences de nucléation hétérogène dans le système rhyolite-hématite-H₂O, n'étaient pas contrôlées par le nombre de cristaux, et qu'elles se comportaient de manière stationnaire comme dans les expériences de nucléation homogène ou dans les simulations numériques de Toramaru (1995). J'ai donc cherché à vérifier si ces densités pouvaient être contrôlées par la compétition entre nucléation et

croissance diffusive des bulles conformément aux prévisions de Toramaru. Le modèle de vésiculation de Toramaru ne prend pas en compte explicitement la présence de cristaux dans le magma. Pour une pression de saturation en volatils donnée, la présence de cristaux a pour conséquence d'augmenter la pression de nucléation, et de réduire le degré de sursaturation ΔP_N requis pour la nucléation des bulles : en pratique, l'effet des cristaux sur la nucléation des bulles dans un système liquide/solide est donc équivalent à une diminution de la tension de surface σ_{LG} dans un système dépourvu de cristaux. Ainsi on peut appliquer le modèle de Toramaru au cas de la nucléation hétérogène des bulles, à condition de remplacer la valeur vraie de σ_{LG} par une tension de surface effective plus faible. Dans le cas du système rhyolite-hématite-eau à 200 MPa-800°C, la valeur vraie de σ_{LG} est estimée à 0.096 ± 0.007 N/m (voir § III.3.2.1) tandis que la valeur effective est égale à 0.081 N/m (voir § III.3.2.2).

Le modèle de Toramaru (1995, 2006) a donc été appliqué au système rhyolite-hématite-H₂O, en intégrant au calcul les valeurs des paramètres déterminées à partir des résultats expérimentaux (par exemple, la tension de surface effective, $\sigma_{eff} = 0.081$ N.m⁻¹), ou évaluées à l'aide des modèles de la littérature (par exemple, $D = 1.06 \cdot 10^{-11}$ m²/s ; Zhang et Behrens, 2000). Pour la série à 27.8 kPa/s, la valeur de n_{STAT} calculée à partir de l'équation III.16 est égale à 111.6 mm⁻³, pour une valeur observée de 81 bulles/mm³ (Tableau III-9). Pour la série à 1000 kPa/s, on obtient une densité théorique de 24100 mm⁻³, pour une densité expérimentale de 5900 bulles/mm³ (Tableau III-9). Les prévisions théoriques sont comparées aux mesures expérimentales dans la Figure III-24. Malgré une légère surestimation des densités par le modèle, on peut considérer que l'équation de Toramaru reproduit de manière très satisfaisante nos observations. Là encore, j'insiste sur le fait que ce bon accord entre théorie et expérimentation est obtenu sans le moindre artifice de calcul, tel que le recours à une variable d'ajustement.

La Figure III-24 illustre le bon accord entre théorie et expérimentation : après un événement de nucléation massive de courte durée (relativement bien décrit par la théorie classique), la densité de bulles devient globalement stationnaire avec la baisse de pression, conformément aux prévisions de Toramaru (1995, 2006). Le ralentissement puis l'arrêt de la nucléation marque la transition, d'un régime de vésiculation dominé par la nucléation, à un régime dominé par la croissance diffusive des bulles. La bonne correspondance entre les densités observées dans les expériences de nucléation hétérogène et les densités calculées avec l'équation III.16, démontre que les principaux paramètres qui contrôlent le nombre de bulles sont le taux de

décompression, la diffusivité de l'eau et la tension de surface, et non pas le nombre de cristaux par unité de volume de liquide.

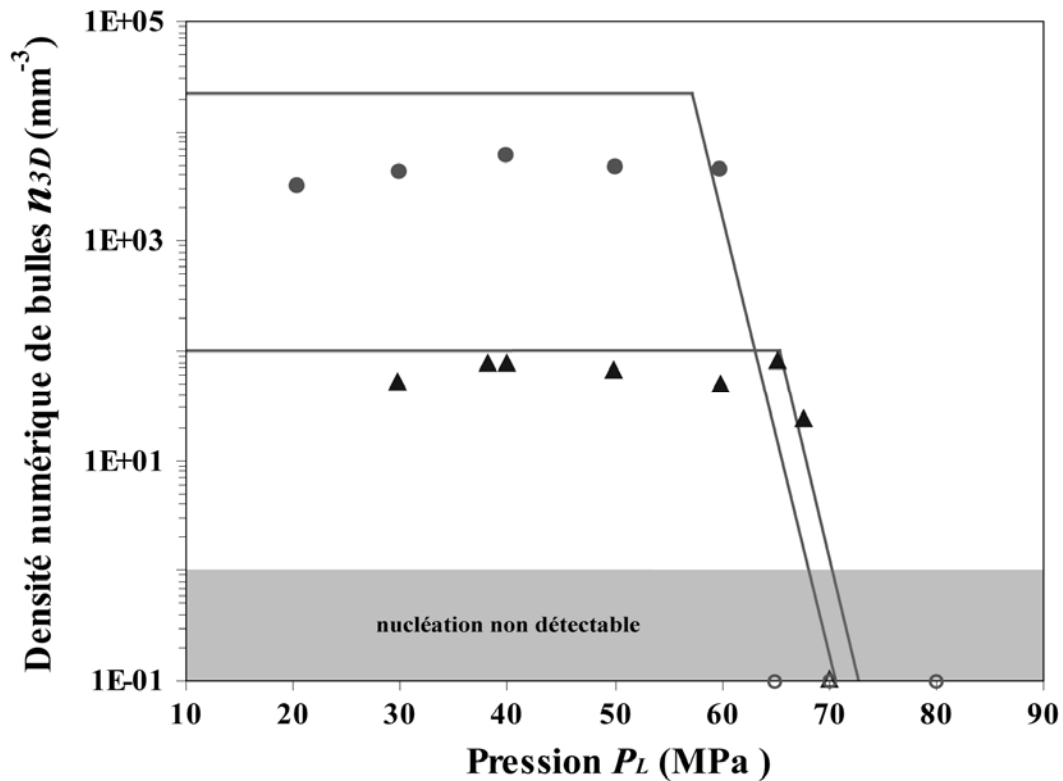


Figure III-24. Densités numériques de bulles en fonction de la pression : comparaison des observations expérimentales dans le système rhyolite-hématite-H₂O (cercles : 1000 kPa/s ; triangles : 27.8 kPa/s ; symbole vides : absence de nucléation) et des prévisions théoriques (traits épais). Les courbes théoriques sont composées de deux segments : (i) le segment à forte pente à droite correspond à l'événement de nucléation tel qu'il est prévu par la théorie classique de nucléation ; et (ii) le segment horizontal correspond au régime stationnaire en n_{3D} calculée avec l'équation III.16 de Toramaru (2006). Nous considérons que, du fait du volume de nos échantillons, la nucléation n'est pas détectable en dessous de $n_{3D} = 1 \text{ mm}^{-3}$ (zone en grisée).

III.3.3.4) Apport des mesures d'eau par spectrométrie FTIR

Les mesures par spectrométrie FTIR dans les verres expérimentaux montrent une forte baisse de la teneur en eau dans la série de décompression à 27.8 kPa/s, aussitôt après le franchissement de la pression de nucléation (Figure III-14). Comme je l'ai discuté plus haut, cette chute très importante des teneurs en eau, observée dès les premiers stades de nucléation, implique que le volume de liquide peu ou pas appauvri en eau par la croissance diffusive des bulles est faible, par rapport au volume de liquide fortement dégazé. Cette observation va

parfaitement dans le sens du modèle de Toramaru, et explique pourquoi le ralentissement puis l'arrêt final de la nucléation intervient aussi rapidement au cours de la décompression.

Il faut noter que, malgré la chute rapide des teneurs en eau, le magma reste sursaturé (à hauteur de ≈ 1 % pds H₂O par rapport à la loi de solubilité de Zhang et al., 1999), même aux plus basses pressions. L'arrêt de la nucléation ne signifie donc pas que le dégazage se fait à l'équilibre. La condition d'arrêt de la nucléation des bulles n'est pas en effet que le degré de sursaturation soit réduit à zéro, mais qu'il soit partout réduit à une valeur inférieure à 3 % pds H₂O (Figure III-14).

III.3.4) CINETIQUE DE LA VESICULATION DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-EAU

III.3.4.1) Taux de nucléation et de coalescence

Les courbes théoriques de la Figure III-24 présentent une vision exagérément simplifiée de la vésiculation dans mes expériences, avec une phase de nucléation massive caractérisée par une augmentation rapide de n_{3D} , puis une phase à n_{3D} constant. En effet, les densités mesurées après la phase de nucléation massive ne sont pas parfaitement constantes : elles semblent d'abord augmenter légèrement (jusqu'à ≈ 40 MPa), puis diminuer. Une évolution en trois phases, schématisée sur la Figure III-25, décrit donc mieux la réalité :

- (1) la première phase est dominée par un épisode de nucléation de bulles intense avec des taux de nucléation élevés comparables à ceux prévus par la théorie classique ;
- (2) avec la réduction de la fraction volumique de liquide fortement sursaturé en eau due à la croissance diffusive des bulles, la nucléation ralentit progressivement jusqu'à pratiquement cesser ; de ce fait, la densité numérique de bulles augmente de moins en moins vite et tend à se stabiliser.
- (3) avec l'augmentation de la vésicularité, le processus de coalescence entre en jeu et devient dominant en dessous de 40 MPa, d'où une diminution de la densité de bulles aux plus basses pressions.

A partir d'un découpage comme celui de la Figure III-25, on peut calculer les taux moyens dn_{3D}/dt de variation du nombre de bulles avec le temps, pour chacune des trois phases du processus de vésiculation. Pour la série à 1000 kPa/s, les bornes des trois phases sont définies comme suit : la borne supérieure de la phase 1 correspond à P_N (63 MPa) ; la limite entre les phases 1 et 2 est fixée à $P_L = 59.7$ MPa, c'est-à-dire, la pression du premier échantillon vésiculé ;

la limite entre les phases 2 et 3 est égale à $P_L = 39.9$ MPa, c'est-à-dire, la pression à partir de laquelle n_{3D} commence à diminuer. Deux processus, la nucléation et la coalescence, sont susceptibles de contribuer aux variations de n_{3D} dans les phases 2 et 3 :

$$\frac{dn_{3D}}{dt} = \left(\frac{dn_{3D}}{dt} \right)_{\text{nucléation}} + \left(\frac{dn_{3D}}{dt} \right)_{\text{coalescence}} \quad (\text{III.17})$$

avec le terme de nucléation positif et celui de coalescence négatif. Comme on ne peut pas simplement estimer la part des deux processus, on admet que la coalescence est négligeable au cours de la phase 2 (à cause des vésicularités relativement faibles) et que la nucléation est négligeable au cours de la phase 3.

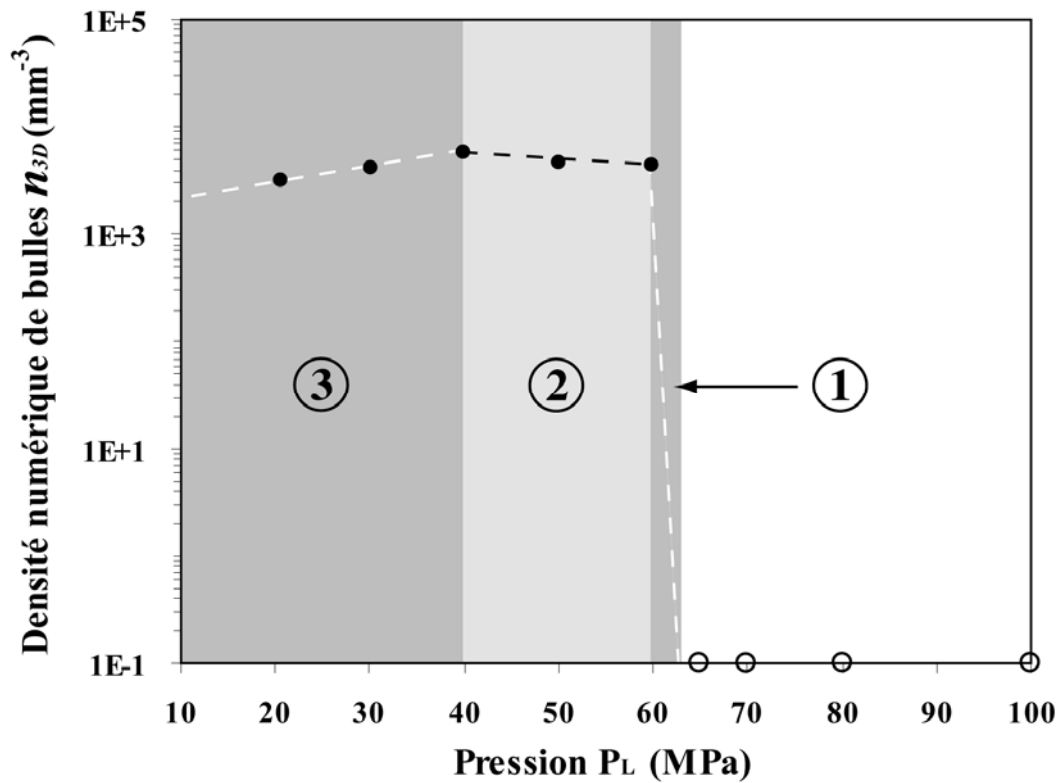


Figure III-25 : Evolution de la densité numérique de bulles en fonction de la pression dans le système rhyolite-hématite-H₂O à 1000 kPa/s (ronds vides : absence de nucléation). Le processus de vésiculation est divisé en 3 phases : (1) épisode de nucléation massive entre 63 et 60 MPa ; (2) ralentissement du taux de nucléation avec stabilisation de la densité numérique de bulles, entre 60 et 40 MPa ; et (3) diminution du nombre de bulles liée au processus de coalescence, en dessous de 40 MPa.

Pour la phase 1, les deux bornes définissent une droite de pente égale à $1340 \text{ mm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Pour les phases 2 et 3, les droites de régression ajustées sur les points expérimentaux ont des pentes de 76.9 et $-142 \text{ mm}^{-3}\text{s}^{-1}$, respectivement. Les taux de nucléation (phases 1 et 2) et de

coalescence (phase 3), ainsi que la durée de chacune des phases, sont reportés dans le Tableau III-10. Concernant la nucléation, on constate que les trois quarts des bulles (4400 sur 5900 par mm³) ont nucléé en à peine plus de 3s pendant la phase 1, et que le pourcentage de bulles formées pendant la phase 2 n'est pas du tout négligeable : $\approx 25\%$ (1500 par mm³).

	Phase no. 1		Phase no. 2		Phase no. 3	
	Δt (s)	dn_{3D}/dt	Δt (s)	dn_{3D}/dt	Δt (s)	dn_{3D}/dt
1000 kPa/s	3,3	1340	19,8	76,9	19,4	-142
27,8 kPa/s	---	---	---	---	306	-0,0883

Tableau III-10 : Tableau récapitulatif des taux moyens de nucléation (phases 1 et 2) et de coalescence (phase 3) dans le système rhyolite-hématite-H₂O. Les valeurs de dn_{3D}/dt sont en mm⁻³s⁻¹ ; pour chaque phase, on donne aussi la durée Δt (pour la phase 3, la durée affichée n'a pas de réelle signification puisque la coalescence est supposée continuer et même s'amplifier au-delà de la plus faible valeur de P_L simulée expérimentalement). Les taux de nucléation pour la série à 27.8 kPa/s n'ont pas été calculés à cause de la difficulté de positionner la limite entre les phases 1 et 2.

Pour la série à 27.8 kPa/s, j'ai préféré ne pas calculer les taux de nucléation associés aux phases 1 et 2 : la limite entre ces deux phases est en effet très difficile à positionner, à cause de l'échantillon Hem#7 qui affiche une densité anormalement élevée par rapport aux autres échantillons de la série (Figure III-8 ; Tableau III-4). Par contre, la limite entre les phases 2 et 3 peut être placée avec confiance à $P_L = 38.2$ MPa, ce qui permet de déduire un taux de coalescence de -0.0883 bulles mm⁻³s⁻¹ (Tableau III-10). Ce taux est beaucoup plus faible que dans la série à 1000 kPa/s, mais si l'on calcule le pourcentage de bulles détruites par coalescence entre ≈ 40 et 30 MPa (par rapport au nombre total de bulles nucléées), on obtient des valeurs du même ordre : un quart dans la série à 1000 kPa/s et un tiers dans la série à 27.8 kPa/s. Cela signifie que, dès l'instant que la vésicularité atteint une valeur suffisante ($\approx 40\%$ vol. ; Tableau III-4), la coalescence commence à jouer un rôle significatif, que les bulles soient petites et nombreuses (1000 KPa/s) ou qu'elles soient grosses et peu nombreuses (27.8 kPa/s).

III.3.4.2) Cinétique de diffusion de l'eau et arrêt de la nucléation

Comme nous l'avons vu précédemment (voir § III.3.3.2), chaque bulle présente dans le magma est entourée d'un halo, dans lequel la teneur en eau a diminué par diffusion en direction de la bulle. Selon le modèle de Toramaru (1995), la nucléation s'arrête lorsque ces halos se recouvrent et que la sursaturation n'est plus suffisante pour former de nouvelles bulles. En d'autres termes, l'arrêt se produit lorsque le nombre des bulles a augmenté au point que, la demi-distance entre deux bulles ($d_{B-B}/2$) égale la distance caractéristique de la diffusion des molécules d'eau, d_D . Dans un échantillon avec n_{3D} bulles par unité de volume de liquide, la distance moyenne entre deux bulles est (Navon et Lyakhovsky, 1998 ; Proussevitch et al., 1993) :

$$d_{B-B} \approx 2 \cdot \left(\frac{3}{4\pi \cdot n_{3D}} \right)^{1/3} \quad (\text{III.18})$$

La valeur moyenne de la demi-distance entre deux bulles est estimée à 34 μm dans la série de décompression à 1000 kPa/s ($n_{3D} \approx 5900 \text{ mm}^{-3}$), et à 144 μm dans la série de décompression à 27.8 kPa/s ($n_{3D} \approx 80 \text{ mm}^{-3}$).

L'épaisseur des halos entourant chaque bulle à la fin de l'épisode de nucléation est donnée, en admettant que la croissance d'une bulle n'est pas encore perturbée par celle des autres, par une relation de la forme (Lasaga, 1998) :

$$d_D \approx (6D\Delta t)^{1/2} \quad (\text{III.19})$$

où Δt est le temps écoulé depuis la nucléation de la bulle. Pour l'application considérée, Δt est de l'ordre de 20 et 1000s dans les expériences à 1000 et 27.8 kPa/s. Pour les conditions en début de nucléation (5-6 % pds H₂O, $P_L \approx 65 \text{ MPa}$, $T = 800^\circ\text{C}$), le modèle de Zhang et Behrens (2000) prévoit un coefficient de diffusion de l'eau de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Pour ces valeurs de Δt et de D , on calcule des distances caractéristiques de diffusion de 35 μm pour la série à 1000 kPa/s et 245 μm dans la série à 27.8 kPa/s.

Prenant en compte les erreurs sur l'estimation des différents paramètres, nous pouvons raisonnablement dire qu'il existe un bon accord, entre les demi-distances entre bulles et les distances caractéristiques de diffusion de l'eau dans le magma. Avec l'augmentation de n_{3D} provoquée par le processus de nucléation, la distance moyenne entre bulles diminue jusqu'au point où, la croissance diffusive des bulles suffise à elle seule à maintenir le degré de sursaturation en volatils partout à un faible niveau.

III.4) SYNTHESE DES RESULTATS

En partant de cylindres de l'obsidienne GD2, j'ai préparé des verres de départ saturés en eau à 200 MPa-800°C ($\approx 6\%$ pds H₂O) et contenant une multitude de microcristaux d'hématite. J'ai réalisé deux séries d'expériences de décompression avec ces verres : une série de décompression rapide, à 1000 kPa/s, et une série de décompression plus lente, à 27.8 kPa/s. Voici un résumé des principaux résultats expérimentaux et des interprétations qui peuvent en être faites, en s'appuyant sur les modèles de nucléation de la littérature :

(1) Le système étudié se caractérise par des pressions de nucléation très faibles par rapport à la pression de saturation, et très peu dépendantes du taux de décompression : 63 MPa à 1000 kPa/s et 70 MPa à 27.8 kPa/s. Ces valeurs sont à peine supérieures aux valeurs attendues dans le cas de la nucléation homogène (à 1000 kPa/s par exemple, $\Delta P \approx 148-183$ MPa, soit $P_N \approx 17-52$ MPa). L'effet très limité des microcristaux d'hématite sur la pression de nucléation des bulles est lié au caractère non mouillant des bulles de vapeur d'eau par rapport à l'hématite (θ compris entre 57° et 85°). La très faible dépendance de la pression de nucléation vis-à-vis du taux de décompression est conforme aux prévisions de la théorie classique.

(2) Le taux de décompression a un effet considérable sur les paramètres texturaux : dans la série de décompression rapide, la densité numérique de bulles est très élevée (≈ 5900 bulles/mm³) et la taille moyenne des bulles petite ; dans la série de décompression lente, les bulles sont beaucoup moins nombreuses (≈ 80 bulles/mm³) mais beaucoup plus grosses. Dans les deux séries, les densités numériques de bulles sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à la densité numérique de microcristaux d'hématite (de l'ordre de 10^6 cristaux/mm³).

(3) La cinétique de nucléation se caractérise par un événement de nucléation massive de courte durée qui provoque une augmentation brutale de la densité numérique de bulles, n_{3D} ; après cet événement, n_{3D} reste quasi stationnaire. Dans le détail, on peut subdiviser cet épisode quasi stationnaire en deux phases : une "queue" de nucléation, jusqu'à environ 40 MPa, avec des taux de nucléation beaucoup plus faibles que lors de la phase massive de nucléation, et qui produisent une légère augmentation de n_{3D} ; une phase dominée par la coalescence ($P_L < 40$ MPa, c'est-à-dire, pour des vésicularités de $\approx 40\%$ ou plus), associée à une diminution sensible de n_{3D} aux basses pressions.

(4) Mes travaux permettent de valider expérimentalement le modèle de Toramaru (1995) basé sur des simulations numériques. On observe en effet une excellente correspondance aussi bien qualitative que quantitative entre nos résultats et les prévisions de ce modèle : (i) valeurs quasi-stationnaires de n_{3D} au cours de la décompression ; (ii) très fortes variations de n_{3D} avec le taux

de décompression ; et (iii) bon accord entre les densités numériques de bulles mesurées et les densités calculées. Dans le modèle de Toramaru, le ralentissement puis l'arrêt de la nucléation marque la transition d'un régime de vésiculation dominé par la nucléation à un régime dominé par la croissance diffusive des bulles : avec l'augmentation de n_{3D} , la distance moyenne entre bulles diminue jusqu'au point où, la croissance diffusive des bulles suffise à elle seule à maintenir le degré de sursaturation en volatils partout à un niveau inférieur au niveau requis pour la nucléation. Dans ce contexte, les principaux paramètres qui contrôlent le nombre de bulles sont le taux de décompression, la diffusivité de l'eau et la tension de surface, et non pas le nombre de cristaux par unité de volume de liquide.

(5) La mesure des teneurs en eau dans les verres de la série à 27.8 kPa/s montre (i) que des degrés de sursaturation en eau de ≈ 3 % pds (soit une pression de sursaturation de 130 MPa) sont nécessaires pour provoquer la nucléation des bulles ; (ii) que la nucléation massive de bulles à P_N s'accompagne d'une chute brutale du degré de sursaturation en eau à ≈ 1 % pds ; et (iii) qu'en dessous de P_N , le degré de sursaturation reste à peu près constant à 1 %. L'évolution des vésicularités dans les deux séries suggère que le dégazage dans la série à 1000 kPa/s ne se fait pas plus loin de l'équilibre que dans celle à 27.8 kPa/s.

(6) Globalement, mes observations dans le système rhyolite-hématite-H₂O sont très similaires à celles faites par Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) pour la nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O, en particulier en ce qui concerne les très forts degrés de sursaturation en eau requis pour la nucléation des bulles, l'effet majeur du taux de décompression sur le nombre et la taille des bulles, et l'évolution quasi stationnaire de la densité numérique de bulles.

Les implications de cet ensemble de résultats pour les dynamismes éruptifs et l'analyse texturale des ponces naturelles seront discutées dans le chapitre VI.

CHAPITRE IV :

NUCLEATION HETEROGENE DES BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-MAGNETITE- H₂O

Dans la continuité de nos travaux sur la nucléation hétérogène, ce chapitre présente les résultats de trois séries d'expériences de décompression de magmas rhyolitiques saturés en eau et contenant une population de cristaux de titano-magnétite. Le but est d'une part de déterminer l'effet de cet oxyde de fer sur la cinétique de nucléation des bulles, et d'autre part de quantifier l'effet de la densité numérique de cristaux dans le magma sur la nucléation (en utilisant des verres de départ avec des populations plus ou moins abondantes de magnétite). Dans les conditions d'oxydoréduction naturelles des magmas rhyolitiques, la forme stable des oxydes de fer est la magnétite. Par rapport aux expériences réalisées dans le système rhyolite-hématite-H₂O, les trois séries détaillées dans ce chapitre présentent donc l'intérêt supplémentaire d'être directement transposables aux cas naturels.

IV.1) HYDRATATION ET CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART

La préparation d'un verre ayant toutes les caractéristiques requises pour l'étude de la nucléation est compliquée. Comme dans le cas du système rhyolite-hématite-H₂O, les verres de départ doivent être saturés en eau, et comporter une population connue et reproductible de cristaux de magnétite permettant l'interprétation de chaque échantillon et la comparaison des uns par rapport aux autres. Différents protocoles de préparation des verres ont été testés avant d'obtenir satisfaction. Nous avons utilisé différents types de capsules internes (or ou platine), différents tampons (NNO, HM) et nous avons fait varier les conditions de pression, de température et de durée d'expérience. En plus de l'obsidienne de Güney Dag décrite dans le chapitre précédent, nous avons aussi eu recours à une obsidienne plus riche en fer (ATHO) pour préparer des verres de départ avec une forte densité de cristaux de magnétite.

IV.1.1) HYDRATATION DE L'OBSIDIENNE GÜNEY DAG

IV.1.1.1) Expériences exploratoires d'hydratation et de cristallisation

L'objectif principal est de caractériser l'influence de la présence de cristaux de magnétite dans le liquide magmatique sur la nucléation des bulles. Pour éviter tout phénomène parasite lié à une hétérogénéité de verre, il est préférable de travailler à partir d'un verre de départ ayant subi un premier traitement au dessus du liquidus. D'une part cette phase accélère le processus d'hydratation du verre, d'autre part elle fait disparaître les cristaux préexistants et homogénéise le magma. Une deuxième phase à plus basse température est nécessaire pour provoquer la cristallisation des oxydes de façon homogène dans le mélange. Nous avons testé différents protocoles pour obtenir des verres de départ convenables. Le premier protocole comportait les deux phases suivantes :

(1) Dans un premier temps, huit verres ont été chargés dans des capsules en or et traités en ACI sans contrôle de la fugacité en oxygène à 200 MPa et 1000°C pendant 48 heures (NGDMgt#1-8). Une des huit capsules a été ouverte en fin d'expérience pour évaluer l'état du verre à la fin de cette première phase : il présente une teneur en volatils d'environ 6 % pds (estimée à partir de la masse d'eau libre présente dans la capsule en fin d'expérience) et ne

montre la présence d'aucune phase cristalline. Le verre est transparent et présente une teinte brunâtre peu soutenue, signe d'une légère oxydation.

(2) Les capsules ont été placées par groupe de 2 dans les capsules externes en or, avec un volume de tampon HM (hématite-magnétite) et de l'eau. Elles ont été traitées à 200 MPa et 800 °C en ACE. Dans ces conditions, aucun cristal de magnétite n'a été observé même après 98 heures d'expérience.

D'autres tentatives ont été réalisées en baissant la température de la phase 2 : à 775°C avec un tampon HM et à 750°C avec un tampon NNO. Dans les deux cas, je n'ai pas observé la cristallisation de magnétite alors que des expériences complémentaires ont montré que la température de liquidus de la magnétite dans la composition Güney Dag sous pression d'eau de 200 MPa et tampon HM est d'environ 800°C. La difficulté à provoquer la nucléation de cristaux nécessite donc la suppression de la première phase à haute température, de manière à ne pas faire disparaître totalement les oxydes naturellement présents dans l'obsidienne.

IV.1.1.2) Protocole d'hydratation et de cristallisation des verres de Güney Dag

Pour la composition rhyolitique de Güney Dag, le protocole d'hydratation et de cristallisation des verres qui a été retenu est donc une étape unique en autoclave à chauffage externe sous des conditions de 200 MPa et 775°C, pendant une durée d'une centaine d'heures. Les capsules internes et externes sont en or, assurant le maintien de tout le fer dans la charge. Le contrôle de la fugacité en oxygène est assuré par un tampon Hématite-Magnétite avec $\log f_{O_2} = -9.5$ (Huebner, 1971), soit une valeur intermédiaire entre le tampon NNO et le tampon oxydant Mn₂O₃-Mn₃O₄. Ces conditions permettent la fusion de toutes les phases mises en évidence dans la roche de départ, exceptée la magnétite (qui se développe au dépens de la biotite comme je le montre plus loin).

Les cylindres d'obsidienne (ϕ 2.5 mm, longueur 5 mm) sont donc chargés dans des capsules d'or avec un volume d'eau tri-distillée équivalent à environ 13 % de la masse du cylindre introduit. Le tout est scellé par une soudure, puis les capsules sont placées deux par deux dans une capsule externe avec une masse de tampon hématite-magnétite (\approx 380 mg) et une quantité d'eau supérieure à la valeur nécessaire pour la consommation complète de l'hématite. Les mêmes contrôles de masse que dans les séries précédentes (voir § III.1.1) sont réalisés pour avoir une première estimation de la teneur en eau du verre en fin d'expérience.

Le tampon de départ est un mélange ayant pour rapport $\frac{1}{3}$ de magnétite et $\frac{2}{3}$ d'hématite. L'observation des tampons à la loupe binoculaire en fin d'expérience montre que l'hématite est totalement consommée. La réaction forme de la magnétite, ce qui indique que les conditions à l'intérieur des bombes sont plutôt réductrices. C'est un problème expérimental qui n'a pu être réglé par une augmentation des quantités de tampon. Cependant les verres de toute la série montrent des textures similaires ; on admettra qu'ils ont tous été rééquilibrés dans des conditions de fugacité en oxygène proches de la réaction hématite-magnétite, mais un peu plus réductrices.

IV.1.1.3) Caractérisation des verres de départ

Les verres obtenus après hydratation sont facilement extraits des capsules. Ils sont transparents et montrent à la loupe binoculaire une très grande fraction volumique de verre avec une très faible densité numérique de cristaux de magnétite. Ces cristaux se présentent sous la forme de microlites isolés de faible extension (2-3 μm) et surtout d'amas de très nombreux grains de la taille du micron (Figure IV-1). Ces amas sont les "fantômes" des microcristaux de biotite de l'obsidienne de départ, la biotite se déstabilisant au cours de l'expérience d'hydratation (de même que toutes les autres phases cristallines de l'obsidienne, à l'exception des oxydes de fer). En particulier, l'observation en microscopie optique révèle que ces amas forment des tablettes à section pseudo-hexagonale, une morphologie caractéristique des cristaux de biotite.

Dans les verres de départ saturés en hématite (chapitre III), les densités numériques de cristaux étaient très fortes et avaient été estimées à partir d'une étude statistique de sections photographiées au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés. Dans le cas présent, on est en face d'une double difficulté : (i) une surface polie ne recoupe pas suffisamment de cristaux pour permettre une analyse statistique rigoureuse ; et (ii) la magnétite se présente principalement sous la forme d'agrégats pseudomorphosant d'anciennes biotites et regroupant un très grand nombre de microcristaux de quelques microns au plus. Comme il n'est pas possible de dénombrer tous ces microcristaux, j'ai choisi d'estimer la densité numérique "efficace" de cristaux de magnétite dans les verres de départ, plutôt que la densité numérique totale : par densité efficace, je veux dire la densité numérique de cristaux suffisamment distants les uns des autres pour agir comme des sites de nucléation indépendants.

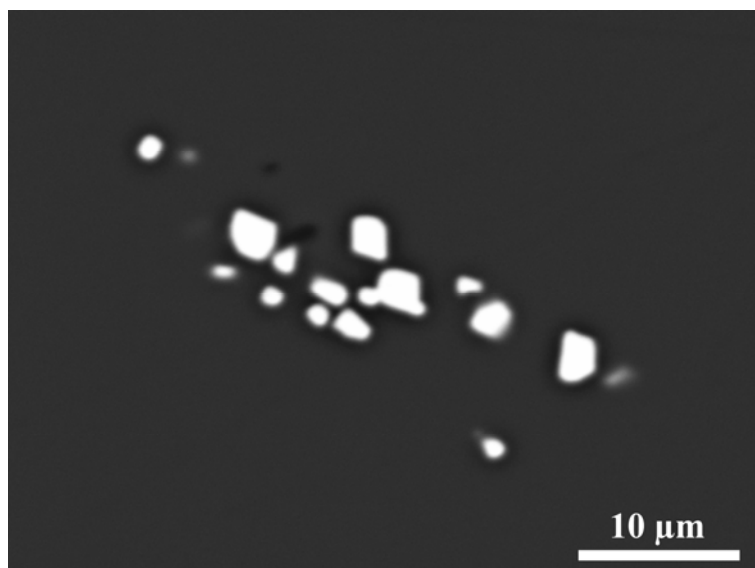
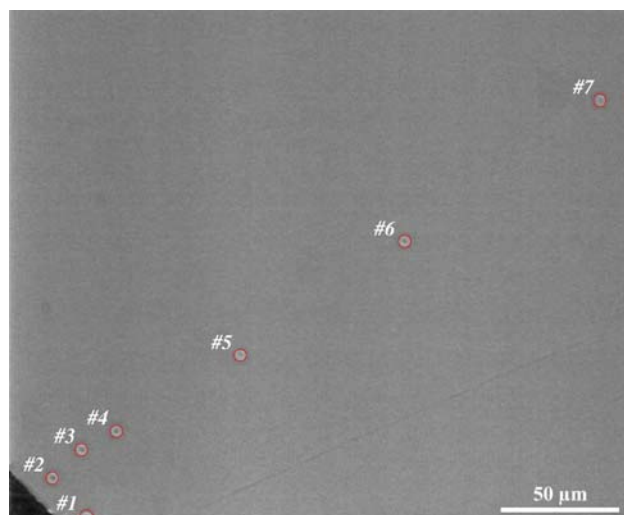


Figure IV-1 : Microphotographie électronique prise en électrons rétrodiffusés de l'échantillon GDMgt#4 après la phase d'hydratation (200 MPa, 775°C). Section d'un ancien cristal de biotite déstabilisé en un assemblage magnétite + verre.

Une estimation approximative de cette densité efficace a été obtenue à partir des échantillons décomprimés lentement ($dP/dt = 27.8$ kPa/s) qui affichent une densité numérique de bulles de 270 mm^{-3} en régime stationnaire (cf. section IV.3.2.3). Dans ces échantillons, un groupe de quelques bulles à une dizaine de bulles est associé à chaque agrégat de magnétite ; quelques bulles sont aussi visibles au contact de petits cristaux de magnétite isolés dans le liquide. Cependant, on observe encore quelques petits cristaux isolés de magnétite qui n'ont pas servi de sites de nucléation de bulles. Par conséquent, on peut estimer que la densité numérique efficace de cristaux de magnétite, n_{XL} , est légèrement supérieure à la densité numérique de bulles, soit $n_{\text{XL}} \approx 300 \text{ mm}^{-3}$ (dans cette estimation, un agrégat de N_{XL} microcristaux qui donne naissance à N_{B} bulles ne compte pas pour N_{XL} mais pour N_{B}). Dans l'hypothèse où ces 300 magnétites par mm^3 sont positionnées aux centres de cellules cubiques jointives d'arêtes a , la distance entre deux plus proches voisins est alors égale à a et satisfait la relation : $n_{\text{XL}} \cdot a^3 = 1$, où n_{XL} est le nombre de cristaux par unité de volume. Pour $n_{\text{XL}} \approx 300 \text{ mm}^{-3}$, on obtient une distance moyenne entre cristaux de 0.15 mm .

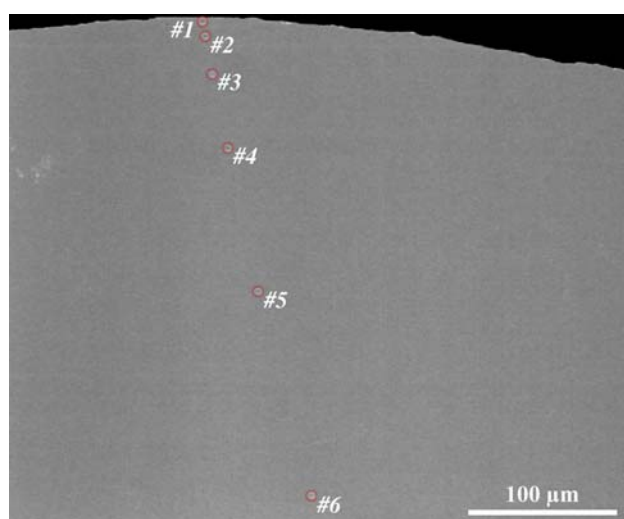
L'utilisation de capsules en or dans les expériences sur le système rhyolite-magnétite-H₂O a pour objectif de limiter la perte en fer de l'échantillon lors de la phase d'hydratation. Un dosage du fer a été effectué à la microsonde électronique pour vérifier l'absence de perte en fer significative en bordure d'échantillon. Pour doser le fer très précisément avec la

microsonde électronique, j'ai utilisé un protocole habituellement réservé aux éléments en traces (J-L Devidal, communication orale). Pour détecter de très faibles gradients de concentration au contact de la capsule en or, l'élément Fe a été analysé séparément avec un faisceau défocalisé à 5 μm , une tension de 15 kV et un courant de 8 nA. Pour chaque spot, j'ai réalisé 5 analyses consécutives puis j'ai calculé la valeur moyenne.



Analyse n°	Fe (% pds)
#1	0,524 (0,027)
#2	0,530 (0,022)
#3	0,515 (0,021)
#4	0,511 (0,008)
#5	0,507 (0,028)
#6	0,502 (0,025)
#7	0,502 (0,016)

Figure IV-2 : Microphotographie électronique prise en électrons rétrodiffusés de l'échantillon GDMgt#4 avant décompression. Les points d'analyse du fer réalisés à la microsonde électronique (15 kV, 8 nA, 5 μm) sont indiqués par des cercles et consignés dans le tableau à droite ; chaque point est la moyenne de 5 analyses consécutives (sans déplacement de faisceau ; l'écart-type est donné entre parenthèses). Le bord de l'échantillon est en bas à gauche.



Analyse n°	Fe (% pds)
#1	0,519 (0,011)
#2	0,518 (0,009)
#3	0,539 (0,012)
#4	0,540 (0,017)
#5	0,517 (0,033)
#6	0,528 (0,019)

Figure IV-3 : Autre exemple de profil d'analyse du fer dans la bordure de l'échantillon GDMgt#18 avant décompression (le bord de l'échantillon est en haut).

Les figures IV-2 et IV-3 montrent des profils de 300-350 μm dans la bordure des échantillons GDMgt#4 et GDMgt#18 : on ne détecte pas de perte en fer au contact de la capsule en or. La température relativement basse des expériences (775°C) et les conditions oxydantes (hématite-magnétite) expliquent l'absence de perte en fer. La conservation du fer dans la charge est une condition essentielle à la stabilisation de la magnétite dans les verres de départ.

La diffusivité de l'eau dans la rhyolite de Güney Dag dans des conditions de pression et température de 200 MPa et 775°C est estimée à environ $1.33 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Zhang et Behrens, 1999). Avec cette diffusivité et une distance caractéristique de diffusion de 1.25 mm (égale au rayon des cylindres de verre), la durée des expériences ($\approx 100 \text{ h}$) est donc suffisante pour assurer une saturation complète des verres de départ. Les analyses en spectrométrie infra-rouge indiquent une teneur en eau de $6.05 \pm 0.15 \text{ \% pds}$ (Tableau IV-1), en parfait accord avec le modèle de solubilité de Tamic et al. (2001) qui prédit une valeur de 5.99 % pds H₂O. Les profils réalisés montrent une bonne homogénéité des verres de départ.

Ech.n°	Teneur en eau (en % pds)
GDMgt # 5	5,9
GDMgt # 13	5,9
GDMgt # 15	6,0
GDMgt # 16	6,1
GDMgt # 20	6,0
ATHO # 13	6,1
ATHO # 14	6,3
ATHO # 15	6,0
ATHO # 16	6,2

Tableau IV-1 : Analyse par spectrométrie FTIR des teneurs en eau dans les échantillons de départ Güney Dag et ATHO. La valeur donnée pour chaque échantillon est la moyenne de 3 ou 4 analyses (les variations d'une analyse à l'autre sont inférieures à 0.1 % pds). La moyenne de l'ensemble des analyses faites sur les 5 échantillons GDMgt est égale à 6.05 % pds, avec un écart-type de 0.15 % pds. Pour les 4 échantillons ATHO, la moyenne totale et l'écart-type sont de 6.2 et 0.2 % pds, respectivement.

IV.1.2) HYDRATATION DE L'OBSIDIENNE ATHO

IV.1.2.1) Expériences exploratoires d'hydratation et de cristallisation

La composition chimique de l'obsidienne ATHO a attiré notre attention par sa richesse en fer caractéristique des rhyolites islandaises. La difficulté à contrôler la nucléation et la croissance des oxydes de fer dans les magmas rhyolitiques pauvres en fer nous a amenés à travailler sur une roche de cette composition.

Dans un premier temps, on a essayé différents protocoles tous basés sur deux phases expérimentales : une première phase à haute température pour pré-saturer et homogénéiser le cylindre de verre, suivie d'une phase de cristallisation contrôlée de magnétite, à plus basse température que la première phase et avec fugacité en oxygène contrôlée.

(1) Les expériences ATHO#1 à #8 ont été chargées dans des capsules en or (cylindre + 13 % pds d'eau tri-distillée) et traitées en ACI à 200 MPa, 1000°C pendant 48 heures. Aucun tampon n'a été introduit pendant cette étape afin d'augmenter la capacité de chargement des capsules. Après ce traitement, les verres montrent une forte coloration noire et sont opaques à la lumière. Ils présentent tous une forte cristallisation de magnétite sous forme de gros cristaux millimétriques en « gerbes » probablement formés au cours de la trempe (Figure IV-4). A cause de ces dendrites, ces verres sont inutilisables pour les expériences de décompression et n'ont donc pas été rééquilibrés à plus basse température.

(2) Les échantillons ATHO#9 et #10 ont été chargés dans une double capsule en or avec une masse de tampon NNO. Ils ont été placés en ACI à 200 MPa et 900°C pendant 48 heures, puis la température a été abaissée à 800°C et maintenue à cette valeur pendant 48 heures. Le résultat obtenu n'est pas satisfaisant : une des charges montre des microcristaux de magnétite répartis de façon hétérogène, l'autre ne présente qu'une très faible population de petits cristaux de magnétite. Ce résultat indique un comportement différent des charges expérimentales, probablement en raison d'un faible gradient de température dans le four de l'ACI.

(3) Le troisième essai (ATHO#11) s'inspire du protocole n°2 sauf que : (i) la température initiale était de 920°C au lieu de 900°C (pour dissoudre tous les cristaux de magnétite) ; (ii) on a baissé la température progressivement, d'abord de 920°C à 850°C (à - 4°C/min), puis après 24 heures à 850°C, de 850°C à 800°C (à - 4 °C/min) ; (iii) l'échantillon a été trempé après 24 heures à 800°C. La baisse progressive de température avait pour objectif d'éviter la

réalisation de forts degrés de sursaturation en magnétite et la croissance de dendrites d'oxydes de fer. Le verre final présente encore une texture hétérogène avec une très faible densité de cristaux, ce qui confirme la difficulté de contrôler la nucléation des cristaux de magnétite. Il faut signaler que le choix de la température initiale de 920 °C est imposé par des impératifs techniques : le système Au-Ni présente un eutectique à 930°C à 1-atm (Figure IV-5).



Figure IV-4 : Verre rhyolitique de Güney Dag hydraté à 200 MPa et 1000°C en ACI sans contrôle de la fugacité en oxygène : on note la présence d'une forte cristallisation de magnétite dendritique.

Il apparaît donc qu'une stratégie en 2 phases avec une phase initiale à haute température en ACI est inadéquate. J'ai donc opté pour une phase unique en ACE, sans fusion totale de l'obsidienne au préalable.

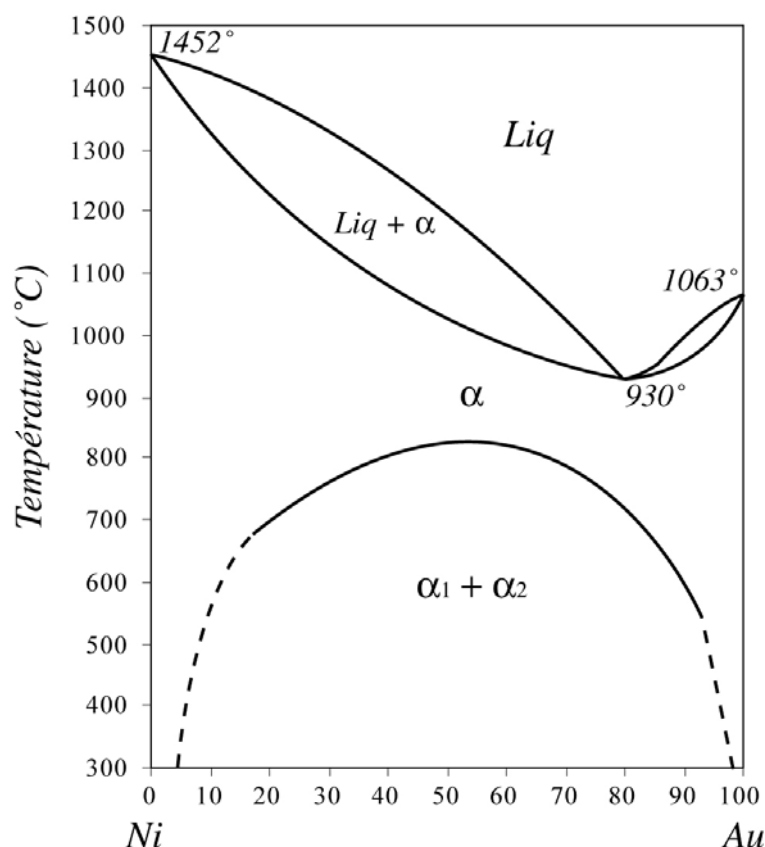


Figure IV-5 : Diagramme de phase binaire Nickel – Or (D'après Josso et Chavenard, 1964). A noter la présence d'un eutectique vers 80 % pds Au à une température de 930°C.

IV.1.2.2) Protocole d'hydratation et de cristallisation des verres ATHO

Le protocole de préparation choisi est similaire à celui utilisé pour l'obsidienne Güney Dag : la phase de fusion au dessus du liquidus est supprimée pour ne garder que le traitement en autoclave à chauffage externe. Le choix est de conserver les microlites de titano-magnétite contenus dans la roche de départ et de les faire mûrir. Pour cela, nous réalisons des doubles capsules en or contenant le tampon NNO (≈ 450 mg), de l'eau tri-distillée (≈ 100 mg) et deux capsules internes chargées chacune d'un cylindre d'obsidienne et 13 % pds en eau. Les charges sont portées à 200 MPa et 825°C pendant une durée d'une centaine d'heures.

L'analyse des tampons en fin d'expérience par diffraction de rayons X confirme la présence de toutes les phases (nickel, oxyde de nickel et eau). Les teneurs en Ni et NiO sont estimées en calculant les rapports de surface de pics entre des spectres de diffraction d'échantillons témoins, dont la composition est parfaitement connue, et les spectres des tampons récupérés en fin d'expérience. Les résultats des analyses effectuées sur les tampons

utilisés pour les expériences d'hydratation des verres ATHO#13-14 et ATHO#15-16 indiquent une proportion de 24 et 19 % pds de nickel, respectivement. Sachant que le tampon de départ est un mélange de $\frac{1}{3}$ NiO et $\frac{2}{3}$ Ni, nous pouvons affirmer que la fugacité en oxygène est bien contrôlée au cours de la préparation des verres de départ.

IV.1.2.3) Caractérisation des verres de départ

Les verres extraits des capsules en or sont très différents des précédents. En premier lieu, le verre adhère beaucoup plus sur la capsule et a tendance à se fragmenter au cours du processus d'extraction. En second lieu, les cylindres obtenus sont opaques à la lumière naturelle car ils contiennent une très forte densité numérique de cristaux $\leq 5 \mu\text{m}$ de titanomagnétite (Figures IV-6 et IV-7). Ces cristaux sont répartis de façon homogène dans la grande majorité des échantillons. Certaines charges sont recoupées par des filonnets enrichis en oxydes de fer hérités de l'obsidienne de départ. Ces filonnets sont relativement rares et les échantillons en comportant sont soit exclus de toute analyse texturale soit discutés dans les résultats expérimentaux.

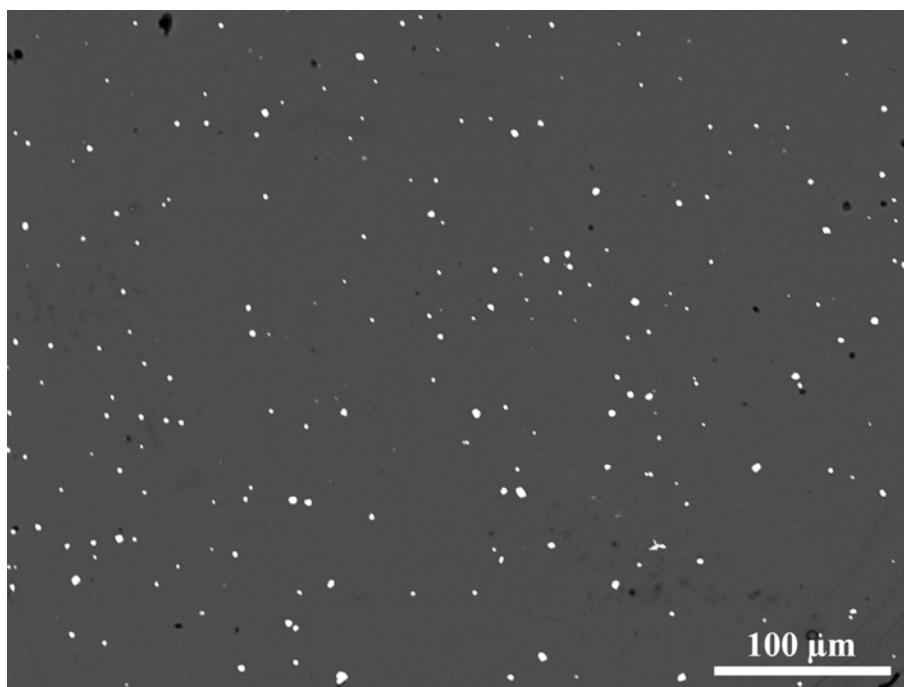
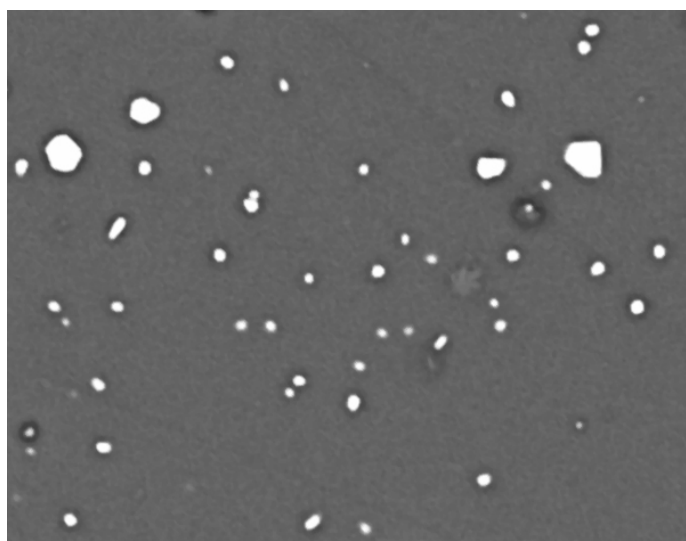


Figure IV-6 : Microphotographie électronique prise en électrons rétrodiffusés de l'échantillon ATHO#19 après la phase d'hydratation (200 MPa, 825°C). Les points blancs représentent les oxydes de fer.

Les magnétites représentent l'unique phase cristalline dans les verres de départ ATHO. L'analyse statistique de sections polies des échantillons hydratés indique la présence de 0.5 à 0.7 % vol de cristaux dans le verre rhyolitique, avec une densité numérique d'environ $1.86 \cdot 10^5$ cristaux/mm³.

La diffusivité de l'eau dans la composition ATHO à 200 MPa et 825°C est estimée à $D_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1.88 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Zhang et al., 1999). Compte tenu de la durée des expériences et de la taille des cylindres, cette diffusivité permet d'assurer une hydratation homogène des verres. Les mesures de concentration en eau par spectrométrie FTIR confirment l'homogénéité des verres de départ et indiquent des teneurs de 6.2 ± 0.2 % pds (Tableau IV-1) conformes aux prévisions de Tamic et al. (2001) et Zhang et al. (1999).



Oxydes	Magnétite
SiO ₂	0
TiO ₂	9,0
Al ₂ O ₃	1,1
FeO	39.7
Fe ₂ O ₃	44.1
MnO	0.7
MgO	0,2
CaO	0,1
Na ₂ O	0
K ₂ O	0, 1
Total	94,9

Figure IV-7 : Microphotographie électronique prise en électrons rétrodiffusés de l'échantillon ATHO#19 après la phase d'hydratation (200 MPa, 825°C). Le tableau à droite montre une analyse représentative de titano-magnétite obtenue à la microsonde électronique (15 kV, 8 nA). Toutes les analyses sont répertoriées en Annexe. On a recalculé les pourcentages massiques de FeO et Fe₂O₃ en faisant l'hypothèse que la composition de la magnétite est une solution solide magnétite (Fe₂O₃) – übrospinelle (FeTiO₄).

IV.2) EXPERIENCES DE DECOMPRESSION AVEC L'OBSIDIENNE GÜNEY DAG

Les verres de départ préparés à partir de l'obsidienne de Güney Dag ont été utilisés pour caractériser l'effet de la magnétite sur la nucléation des bulles dans une composition rhyolitique en fonction du taux de décompression (Tableau IV-2). Sept expériences ont été réalisées avec un taux de décompression de 1000 kPa/s, la pression initiale étant de 200 MPa et les pressions de trempe étant comprises entre 180.2 MPa et 99.7 MPa. Huit expériences ont été faites à 27.8 kPa/s, avec la même pression de départ (200 MPa) et des pressions de trempe comprises entre 190 MPa et 99.8 MPa.

IV.2.1) VUE D'ENSEMBLE DES TEXTURES

Les résultats obtenus dans le système rhyolite-magnétite-H₂O se démarquent de manière significative de ceux obtenus précédemment dans les systèmes rhyolite-H₂O (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004) et rhyolite-hématite-H₂O (chapitre III). Ces deux derniers systèmes étaient caractérisés par : (i) des écarts très élevés entre la pression de saturation en eau et la pression de nucléation des bulles ; et (ii) un événement unique de nucléation, de courte durée, donnant lieu à une distribution spatiale uniforme des bulles. Les séries de décompression réalisées dans le système rhyolite-magnétite-eau se distinguent au contraire par des pressions de nucléation élevées, proches de la pression de saturation. De plus, les textures observées dans la série à 1000 kPa/s indiquent une cinétique de nucléation plus complexe avec un étalement dans le temps et l'activation de différents sites de germination.

II.2.1.1) Série à 27.8 kPa/s

Dans la série de décompression à 27.8 kPa/s, la pression de nucléation des bulles est au moins égale à 180 MPa, et même probablement légèrement supérieure à 190 MPa, pour une pression de saturation en eau de 200 MPa. L'échantillon GDMgt#18 trempé à 179.6 MPa contient des bulles déjà relativement grosses (43 µm ; Tableau IV-2) qui se présentent sous deux formes différentes : (i) des groupes d'une dizaine de bulles ou moins associées aux concentrations de microcristaux de magnétite résultant de la décomposition des biotites de l'obsidienne de Güney Dag (Figure IV-8b) ; et (ii) plus rarement des bulles seules accolées à un microcristal de magnétite isolé dans le verre. Deux expériences ont été trempées à

Experience no.	H ₂ O ^a (wt%)	-dP/dt (kPa/s)	P _L (MPa)	Nucléation ^b	Nombre ^c de bulles	D _{3D} ^d (μm)	D _{3D} (μm) ^e		V ^f (%)	n _{3D} ^g (mm ⁻²)	n _{3D} ^h (mm ⁻³)
							Direct	Higgins			
GDMgt#5	6,8 [5,9]	1044	180,2	oui	(n.d./50)	n.d.	2,5 (0,5)		n.d.	n.d.	n.d.
GDMgt#13	6,1 [5,9]	1010	169,6	oui	(n.d./32)	n.d.	3,9 (1,1)		n.d.	n.d.	n.d.
GDMgt#11	5,7	990	160	oui	(n.d./36)	n.d.	6,5 (3,1)		n.d.	n.d.	n.d.
GDMgt#9	6,6	1020	150	oui	(343/36)	17,4 (3,9)	18,1 (3,3)	18,6 (3,6)	5,2	220	14557
GDMgt#10	6,2	1040	139,7	oui	(73/30)	11,4 (2,3)	15,2 (4,1)	12,5 (2,1)	1,3	124	12665
GDMgt#12	6,3	1010	119,5	oui	(196/34)	16,5 (3,3)	20 (1,1)	18,7 (2,6)	4,3	202	13375
GDMgt#4	6,2	1000	99,7	oui	(651/50)	21,6 (6,8)	26,8 (3,3)	21,1 (8,5)	7,3	184	13161
GDMgt#22	6,4	27,8	190	oui	(n.d./50)	-	6,5 (1,1)		1,1	0	n.d.
GDMgt#19	6,5	27,8	189,8	non		0	0		0	0	0
GDMgt#18	6,5	27,8	179,6	oui	(18/30)	48,2 (8,4)	42,9 (6,9)		1,9	11	285
GDMgt#20	6,4 [6,0]	27,8	160	oui	(11/39)	75,1 (3)	75,3 (7)		2,5	14	185
GDMgt#15	5,8 [6,0]	27,8	149,2	n.d.		n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.
GDMgt#16	6,0 [6,1]	27,8	139,3	oui	(14/35)	74,1 (22,2)	91,6 (14,8)		3,2	9	196
GDMgt#17	6,5	27,8	120	oui	(42/27)	75,3 (20,5)	103 (10,3)		9,2	21	330
GDMgt#14	5,9	27,8	99,8	oui	(71/59)	81,5 (29,7)	111,2 (25,6)		11,5	24	339

Tableau IV-2 : Tableau récapitulatif des expériences de décompression réalisées dans le système rhyolite-magnétite-H₂O avec l'obsideienne de Guiney Dag. Le taux de décompression et la pression de trempe P_L sont reportés dans les colonnes 3 et 4. Les principaux paramètres texturaux (D_{2D}, D_{3D}, V, n_{2D}, n_{3D}) sont définis dans le paragraphe II.5.4. Tous les verres de départ ont été présaturés en eau à P_{H₂O} = 200 MPa et T = 775°C en ACE (voir section IV.1.1).

^a Teneur en eau dans le verre de départ calculée à partir de : (i) la masse d'eau chargée dans la capsule de départ ; (ii) la masse d'eau en excès à la fin de l'expérience ; (iii) la masse du cylindre d'obsidienne et sa teneur initiale en eau (1,4 % pds). Les nombres entre parenthèses correspondent aux teneurs en eau mesurées par FTIR (typiquement l'erreur est de ± 0,2 % pds).

^b Colonne indiquant si le coeur de l'échantillon a subi un événement de nucléation ("oui") ou si le coeur est dépourvu de bulles ("non").

^c Colonne indiquant le nombre de bulles utilisées pour la quantification des textures : le premier nombre correspond aux bulles mesurées sur sections polies au microscope électronique à balayage ; le second nombre correspond aux bulles mesurées en lames épaisses au microscope optique (lumière transmise).

^d Diamètres 2D moyens calculés à partir des microphotographies de sections polies (voir la section II.5.4 pour le mode de calcul). Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

^e Diamètres 3D moyens des bulles obtenus soit directement à partir des mesures faites au microscope optique (colonne "Direct" ; le nombre entre parenthèses est l'écart-type) soit à partir des mesures 2D sur sections polies en utilisant le logiciel de Higgins (colonne "Higgins").

^f Vésicularité (en % volumique).

^g Densité numérique de bulles par unité de surface de verre.

^h Densité numérique de bulles par unité de volume de verre.

n.d. = non déterminé.

≈ 190 MPa : l'échantillon GDMgt#22 ($P_L = 190$ MPa ; Figure IV-8a) montre une texture similaire à l'échantillon GDMgt#18, mais avec des bulles beaucoup plus petites ($6.5 \mu\text{m}$) alors que le cœur de l'échantillon GDMgt#19 ($P_L = 189.8$ MPa) est totalement dépourvu de bulles. A la fin de l'expérience GDMgt#19, j'ai constaté que la capsule était percée (ce qui explique pourquoi j'ai réalisé une seconde expérience à 190 MPa). Cependant, on ne peut pas éliminer cette expérience parce que le cœur de l'échantillon ne semble avoir subi aucun dommage et n'avoir été affecté par aucune réaction. En conséquence, la pression de nucléation pour un taux de décompression de 27.8 kPa/s se positionne à ≈ 190 MPa, ou légèrement au-dessus.

Avec la diminution de la pression de trempe, on observe une évolution importante des paramètres texturaux tels que la taille moyenne des bulles et la vésicularité, mais les densités numériques restent quasi-constantes. Le plus souvent les bulles sont associées spatialement aux "fantômes" de biotite, comme dans l'échantillon GDMgt#18. Plus rarement, elles sont au contact d'un ou deux microcristaux de magnétite isolés dans le verre. Enfin l'observation au microscope optique (lumière transmise) révèle que certains de ces microcristaux de magnétite isolés n'ont pas donné naissance à une bulle.

II.2.1.2) Série à 1000 kPa/s

Les échantillons de la série à 1000 kPa/s ont été trempés à des valeurs de P_L comprises entre 180.2 et 99.7 MPa et sont tous vésiculés. Strictement, la pression de nucléation est donc comprise entre 200 MPa - la pression de saturation en eau - et 180.2 MPa. Cependant, la petite taille des bulles dans l'échantillon GDMgt#5 ($D = 2.5 \mu\text{m}$) suggère que la pression de nucléation est à peine supérieure à 180.2 MPa. Dans un diagramme D versus P_L , l'extrapolation linéaire des points expérimentaux à $D = 0 \mu\text{m}$ permet d'estimer P_N à 185 MPa (le point à $P_L = 150$ MPa n'est pas pris en compte dans la régression car sa vésicularité et, dans une moindre mesure, sa taille moyenne de bulles sont nettement hors des tendances définies par les six autres échantillons).

La série à 1000 kPa/s se singularise par une évolution originale des textures de nucléation au cours de la décompression, avec deux termes extrêmes :

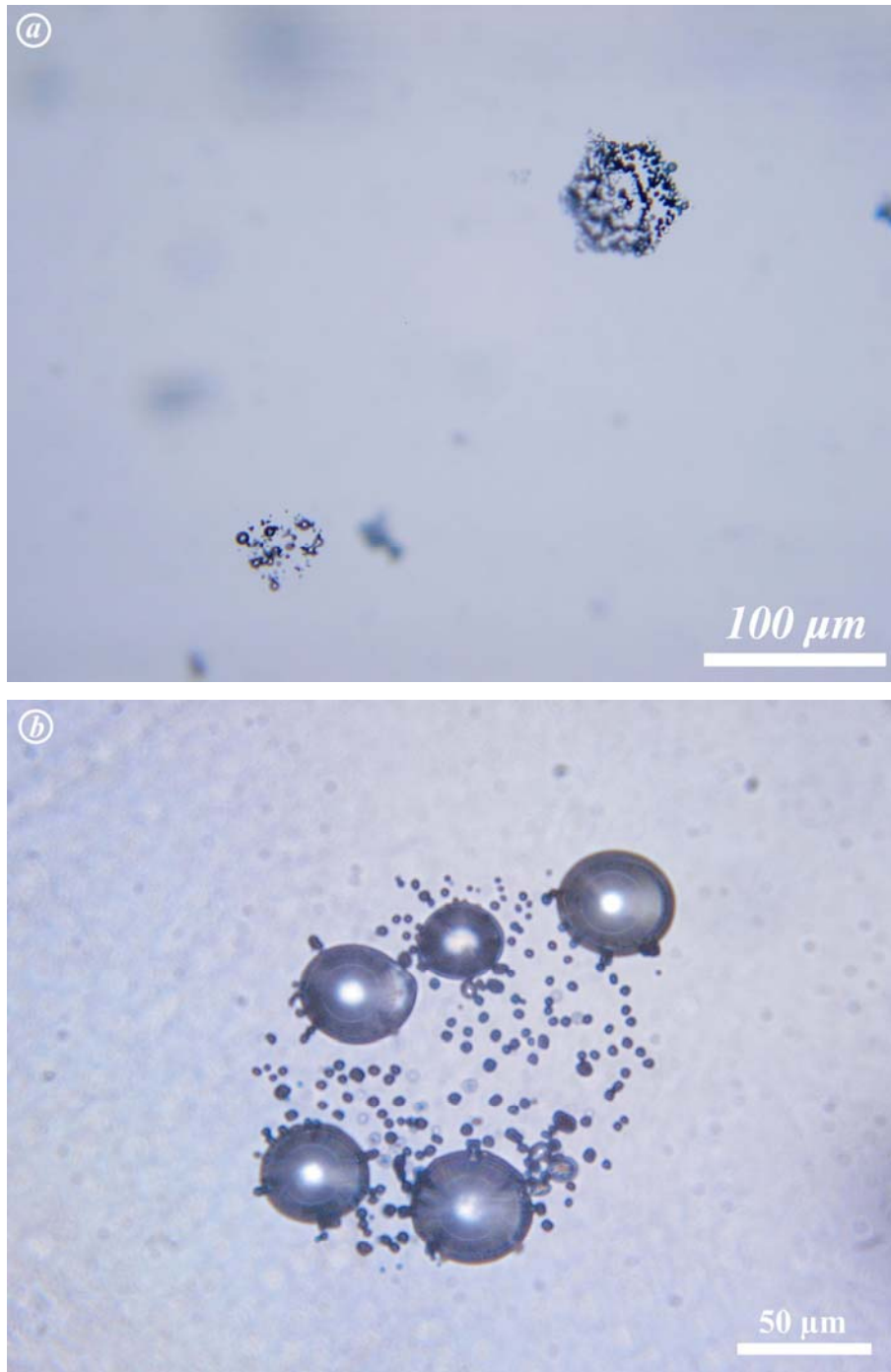


Figure IV-8: Microphotographie prise en lumière naturelle des charges expérimentales (a) GDMGt#22 ($dP/dt = -27.8 \text{ kPa/s}$; $P_L = 190 \text{ MPa}$) mettant en évidence une nucléation localisée sur les amas d'oxydes et (b) GDMgt#18 ($dP/dt = -27.8 \text{ kPa/s}$; $P_L = 179.6 \text{ MPa}$) montrant cinq bulles formées sur un groupe de microcristaux de magnétite résultant de la décomposition d'une ancienne biotite. L'agrégat de magnétite en haut à droite de (a) montre bien la forme pseudo-hexagonale caractéristique des tablettes de biotite dans les magmas.

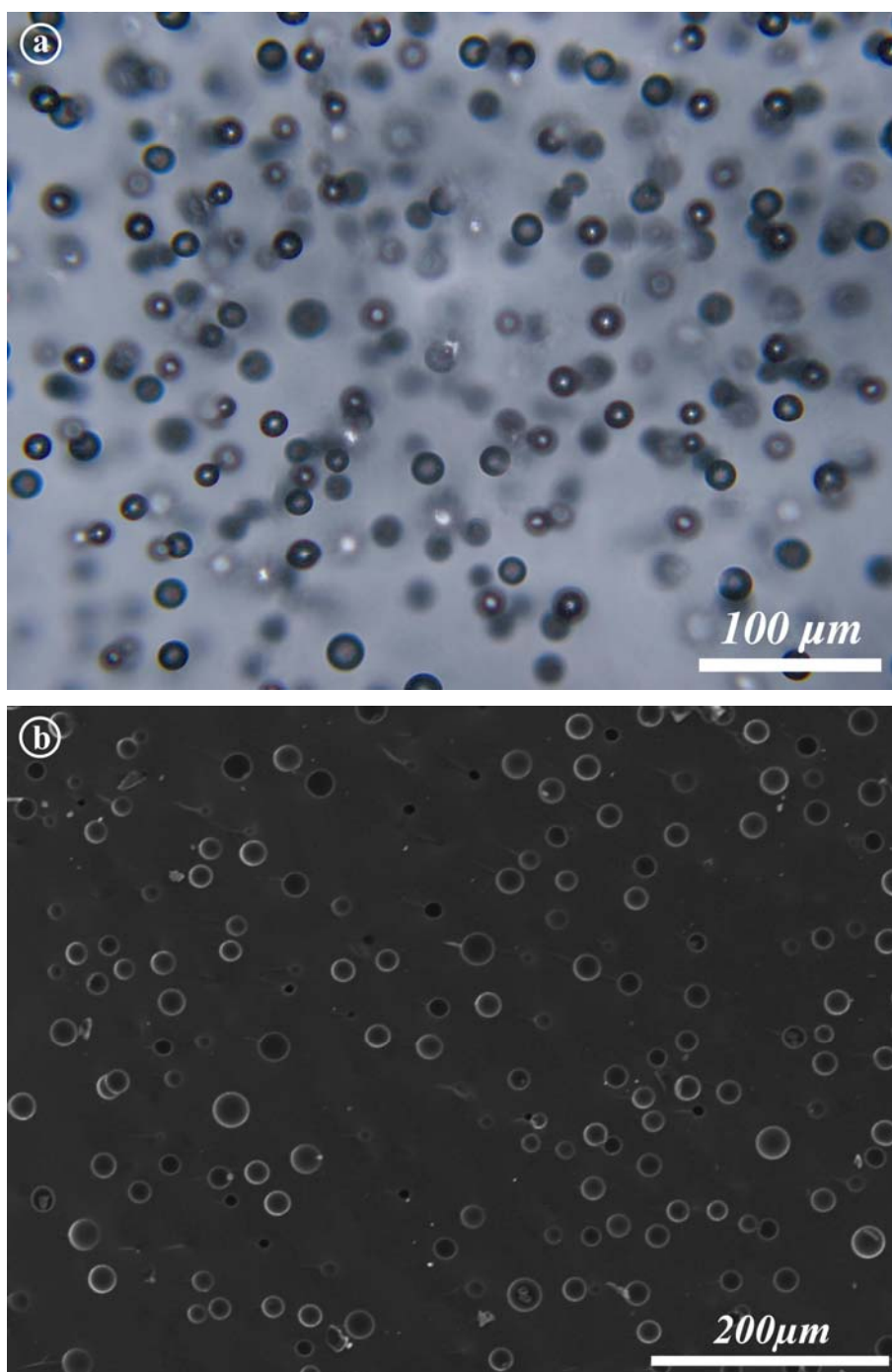


Figure IV-9 : (a) Microphotographie prise en lumière naturelle de la charge GDMgt#12 ($dP/dt = -1000 \text{ kPa/s}$; $P_L = 119.5 \text{ MPa}$) ; (b) Microphotographie électronique prise en électrons secondaires de la charge GDMgt#4 ($dP/dt = -1000 \text{ kPa/s}$; $P_L = 99.7 \text{ MPa}$). Les deux images montrent une distribution quasi uniforme des bulles.

(1) à $P_L = 180.2 \text{ MPa}$, la texture de nucléation est similaire à celle illustrée sur la Figure IV-8 : dans leur très grande majorité, les bulles sont soit associées spatialement aux agrégats de microcristaux de magnétite issus de la déstabilisation des biotites de l'obsidienne de

départ, soit au contact de microcristaux isolés dans le liquide. Cependant, il semble que quelques bulles se forment à proximité de ces agrégats mais sans contact direct avec un microcristal de magnétite. En effet, l'observation en microscopie optique ou électronique n'a pas permis de mettre en évidence la présence de microcristaux au contact de ces bulles.

(2) à $P_L \leq 150$ MPa (Figure IV-9), le cœur des échantillons apparaît vésiculé de manière uniforme en particulier quand on observe les surfaces de fracture des échantillons avec le MEB. Comme ces échantillons sont pratiquement opaques en lumière transmise à cause de leur vésicularité élevée, on a du mal à retrouver les fantômes de biotite et leurs halos de bulles. Cependant on a observé quelques groupes de grosses bulles en cours de coalescence et tapissées de petits cristaux de magnétite : ces figures doivent correspondre à ce qui reste des fantômes de biotite après gonflement des bulles (Figure IV-10).

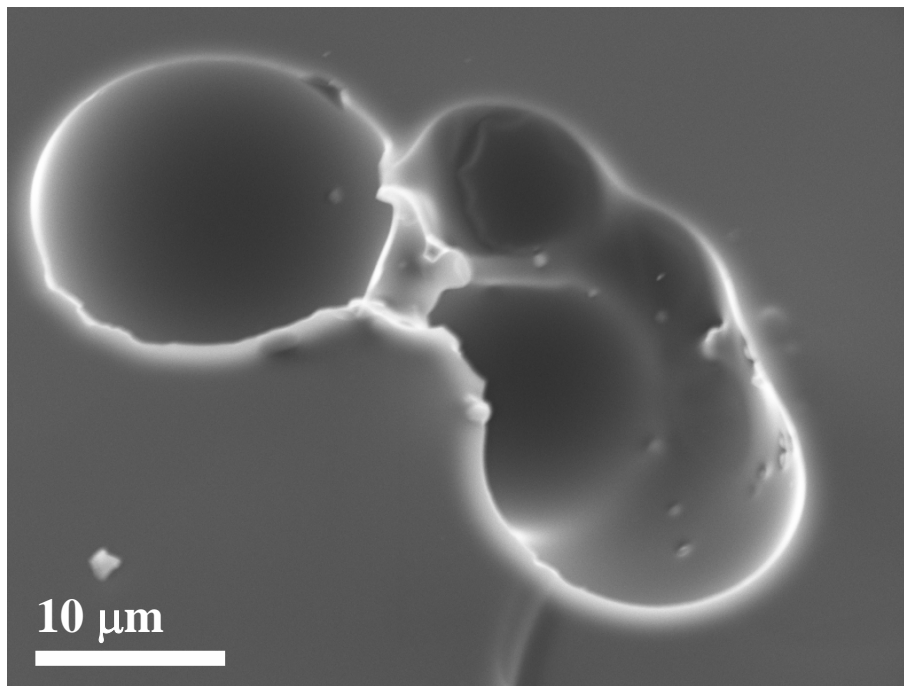


Figure IV-10 : Microphotographie prise au MEB (électrons secondaires) de la charge GDMgt#12 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_L = 119.5$ MPa) montrant un agrégat de grosses bulles déformées par la coalescence et tapissées par des microcristaux de magnétite (sur la paroi à droite surtout).

La transition entre ces deux termes extrêmes semble se faire de manière progressive. En effet, à $P_L = 169.6$ et 160 MPa, on retrouve des bulles directement associées aux microcristaux de magnétite composant les fantômes de biotite, mais on voit aussi se développer des nuages denses de petites bulles dans le verre autour de certains de ces

fantômes (Figure IV-11). Dans ces deux échantillons, le liquide à distance des anciennes biotites est dépourvu de bulles.

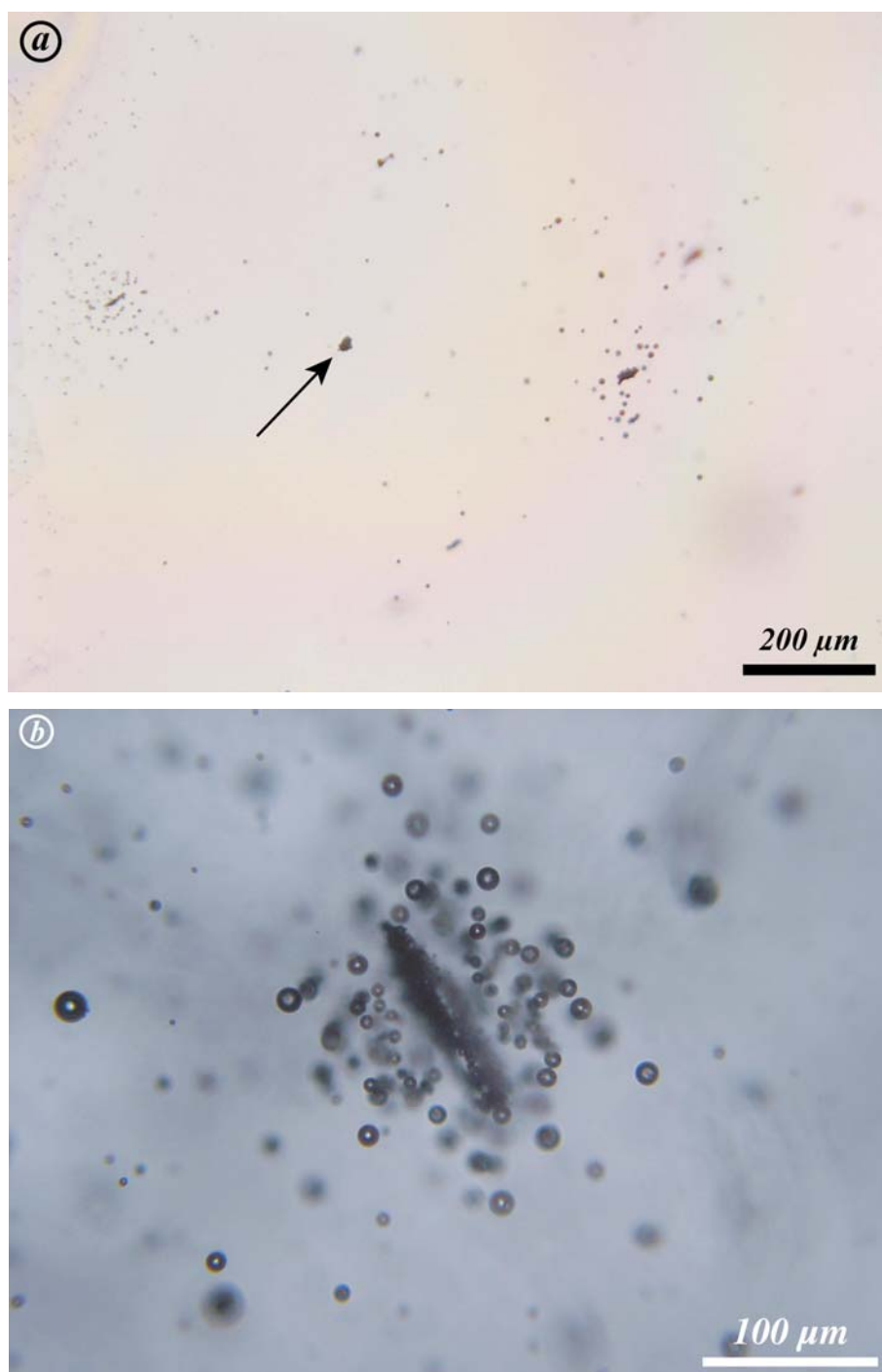


Figure IV-11. Microphotographies prises en lumière naturelle de la charge GDMgt#11 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_F = 160$ MPa) : vue d'ensemble (a) et détail (b). En plus des bulles directement formées sur les microcristaux de magnétite, on observe des halos de bulles entourant les fantômes de biotite (b) ; certains fantômes sont dépourvus d'un tel halo, comme celui indiqué par la flèche en (a). Loin des agrégats de magnétite, le verre est presque totalement dépourvu de bulles (a).

La suite des textures observées dans la série à 1000 kPa/s est probablement due à une évolution des mécanismes de la nucléation au cours de la décompression. A très haute pression, la nucléation est clairement hétérogène et très localisée et ne se fait en très grande majorité qu'au contact direct des microcristaux de magnétite. Avec la chute de pression, la vésiculation gagne progressivement l'ensemble de l'échantillon, mais le mécanisme de nucléation mis en jeu reste encore obscur à ce stade. Nous avons étudié de manière plus détaillée des surfaces de fracture de l'échantillon GDMgt#12 ($P_L = 119.5$ MPa) au MEB pour déterminer les relations entre les bulles et les microcristaux de magnétite. Dans le cas des bulles nucléées précocement en relation avec les fantômes de biotite, on voit très distinctement un grand nombre de microcristaux sur la paroi interne des bulles (Figure IV-10). En revanche, pour toutes les autres bulles, on n'a pas détecté de microcristal de magnétite sur la paroi interne des bulles, ce qui semble exclure une nucléation de type hétérogène.

IV.2.2) ETUDE TEXTURALE QUANTITATIVE

II.2.2.1) Taille des bulles

Dans les deux séries de décompression, on observe une augmentation importante du diamètre moyen des bulles avec la baisse de pression (Figure IV-12a). Dans la série à 1000 kPa/s, le diamètre augmente de 0 μm à $P_L \approx 185$ MPa à 21.6 μm à $P_L = 99.7$ MPa (Tableau IV-2). Dans la série à 27.8 kPa/s, à P_L donnée, le diamètre moyen des bulles est supérieur d'un ordre de grandeur environ à celui mesuré dans la série à 1000 kPa/s. Ainsi le diamètre moyen passe de 0 μm à $P_L \approx 190$ MPa à 75.3 μm à $P_L = 160$ MPa, puis croît plus lentement jusqu'à 111.2 μm à $P_L = 99.8$ MPa.

Une série de distributions de tailles de bulles représentatives est présentée dans la Figure IV-13. Tous les échantillons montrent des distributions unimodales avec une dispersion modérée des tailles de bulles. Pour la série à 27.8 kPa/s, ce résultat est en accord avec l'observation d'un événement unique de nucléation (nucléation hétérogène des bulles sur les agrégats de magnétite à $P_L \approx 190$ MPa). Pour la série à 1000 kPa/s, on a vu que la nucléation des bulles s'étalait sur une plus large gamme de pression, entre ≈ 185 MPa et moins de 150 MPa, et gagnait progressivement l'ensemble de l'échantillon. On ne voit pas la marque de cette cinétique particulière dans les distributions de tailles de bulles : les

distributions mesurées à $P_L = 139.7$ MPa et $P_L = 119.5$ MPa ne montrent qu'un seul pic de taille correspondant aux bulles dispersées de manière uniforme dans le verre (Figure IV-9). La probabilité que le plan de la section polie recoupe un groupe de bulles formées à plus haute pression sur ou autour des agrégats de magnétite (comme celui illustré sur la Figure IV-10) est en effet très faible, ce qui explique que cette première génération de bulles ne se manifeste pas sous la forme d'un pic nettement individualisé sur l'histogramme.

IV.2.2.2) Vésicularité

Dans la série de décompression lente ($dP/dt = -27.8$ kPa/s), l'évolution de la vésicularité est simple (Figure IV-12b) : elle augmente d'abord lentement de 0 % à $P_L \approx 190$ MPa jusqu'à 3.2 % à 140 MPa, puis plus rapidement entre 140 et 100 MPa ; à $P_L = 99.8$ MPa, la vésicularité atteint 11.5 %.

Dans la série de décompression rapide ($dP/dt = -1000$ kPa/s), la vésicularité n'a pu être mesurée que dans les échantillons trempés à $P_L \leq 150$ MPa dans lesquels les bulles sont distribuées de manière uniforme à l'intérieur du cœur. Dans les expériences trempées à plus haute pression, la très faible taille des bulles et leur distribution spatiale très localisée n'ont pas permis de mesurer la vésicularité ; par analogie avec la série à 27.8 kPa/s, j'estime que la vésicularité dans les expériences à $P_L = 180.2, 169.6$ et 160 MPa est comprise entre 0 et 2 %. Entre 140 et 100 MPa, la vésicularité augmente progressivement de 1.3 à 7.3 % (Figure IV-12b). La vésicularité mesurée à $P_L = 150$ MPa est anormalement élevée par rapport aux valeurs mesurées à plus basse pression dans la série à 1000 kPa/s et à l'ensemble des mesures faites dans la série à 27.8 kPa/s. Cette anomalie va de pair avec un diamètre moyen des bulles nettement au dessus de la tendance définie par les autres échantillons (Figure IV-12a) ; son origine n'a pas été identifiée.

La courbe correspondant à l'évolution de la vésicularité d'équilibre en fonction de la pression a été tracée sur la Figure IV-12b. On constate que les valeurs mesurées dans la série à 27.8 kPa/s sont proches de la vésicularité d'équilibre alors que celles mesurées dans la série à 1000 kPa/s sont nettement inférieures surtout à $P_L \leq 140$ MPa. Cela indique que, malgré les très faibles densités numériques de bulles observées à 27.8 kPa/s, la vésiculation se fait dans des conditions proches de l'équilibre.

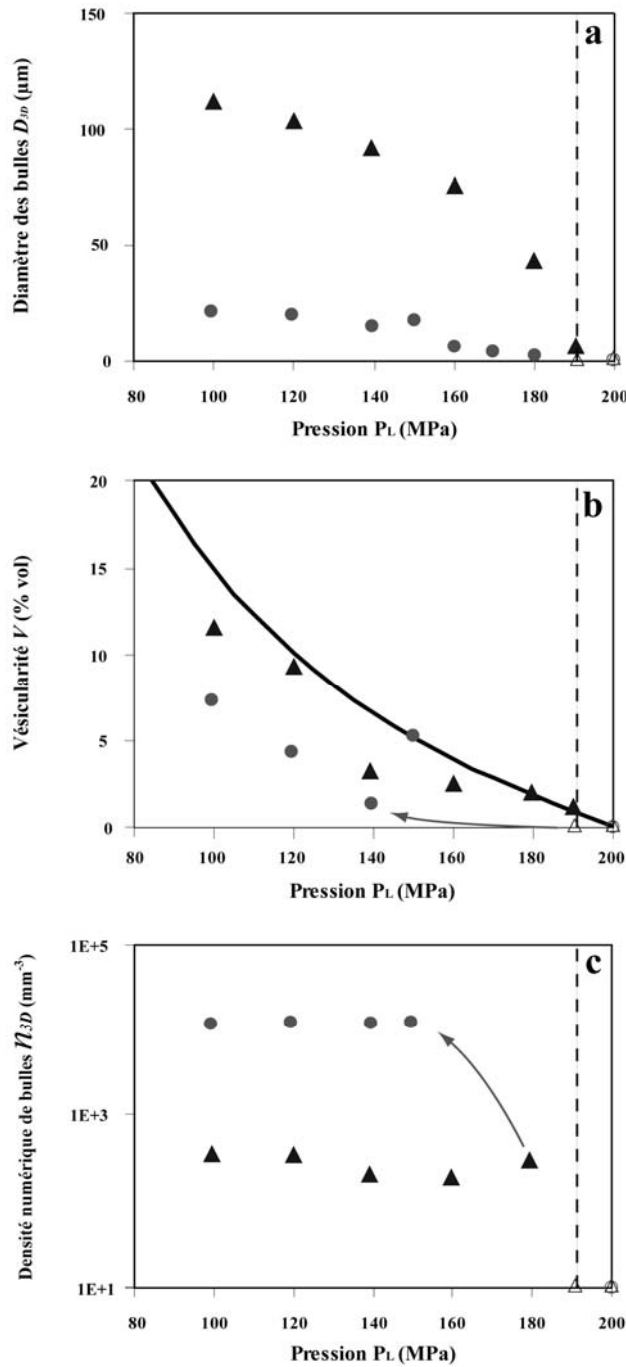


Figure IV-12 : Diagrammes montrant l'évolution (a) du diamètre moyen des bulles, (b) de la vésicularité et (c) de la densité numérique de bulles en fonction de la pression de trempe (P_L). Les cercles représentent la série de décompression à 1000 kPa/s et les triangles celle à 27.8 kPa/s. Les symboles vides correspondent aux échantillons dépourvus de bulles. La courbe en trait gras en (b) correspond à la vésicularité d'équilibre (la méthode de calcul est donnée en annexe). Dans la série à 1000 kPa/s, la vésicularité et la densité numérique de bulles n'ont pas pu être mesurées pour les échantillons trempés à $P_L \geq 150$ MPa compte tenu de la complexité des textures. Les flèches indiquent l'évolution de ces deux paramètres de P_N à $P_L \approx 160$ MPa. Les lignes en tiretés indiquent la pression de nucléation ($P_N \approx 190$ MPa).

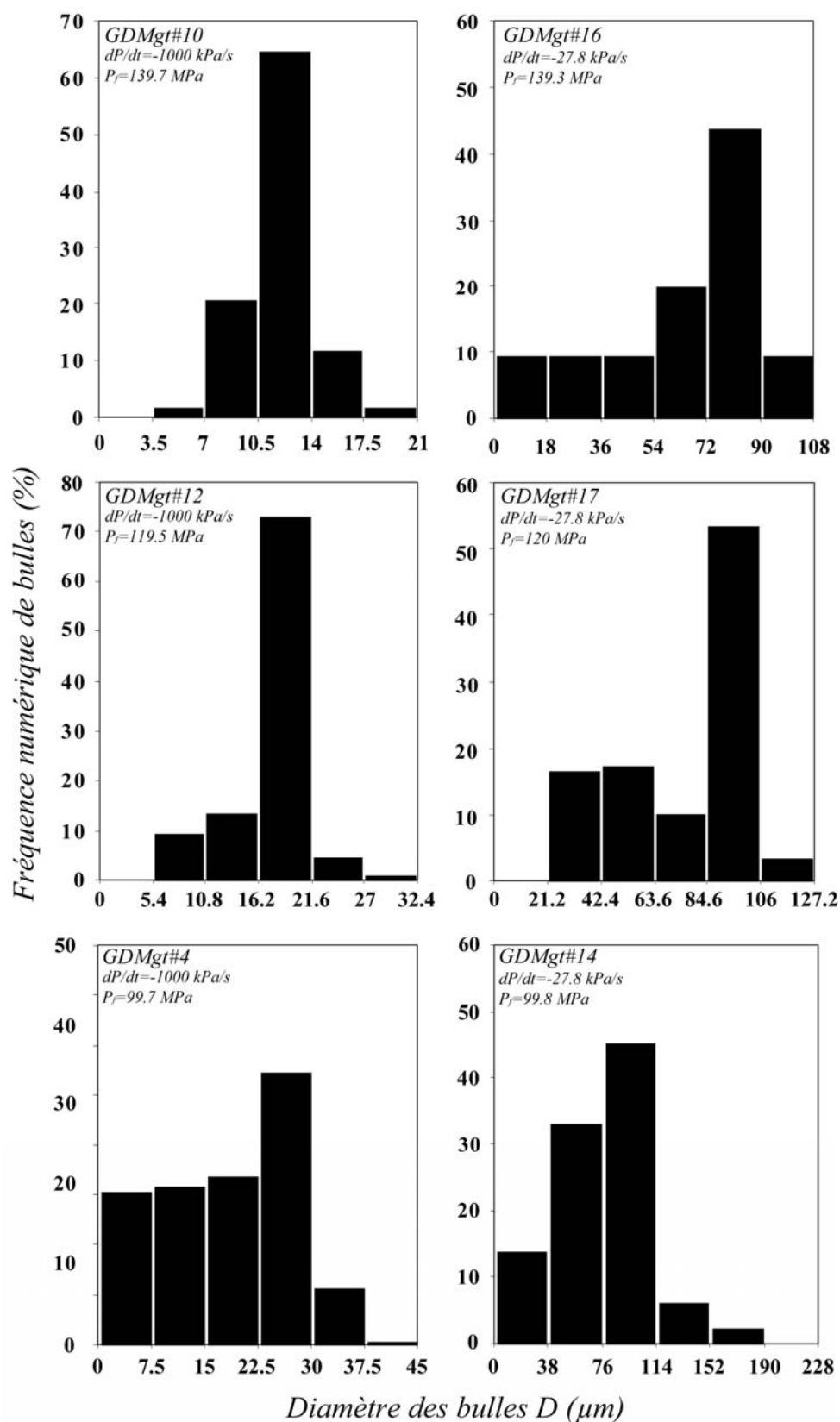


Figure IV-13 : Evolution des distributions de tailles des bulles 3D des échantillons expérimentaux avec la baisse de pression pour les deux séries de décompression (1000 et 27.8 kPa/s). Les bornes des classes de taille sont différentes de manière à obtenir 6 classes pour chaque échantillon.

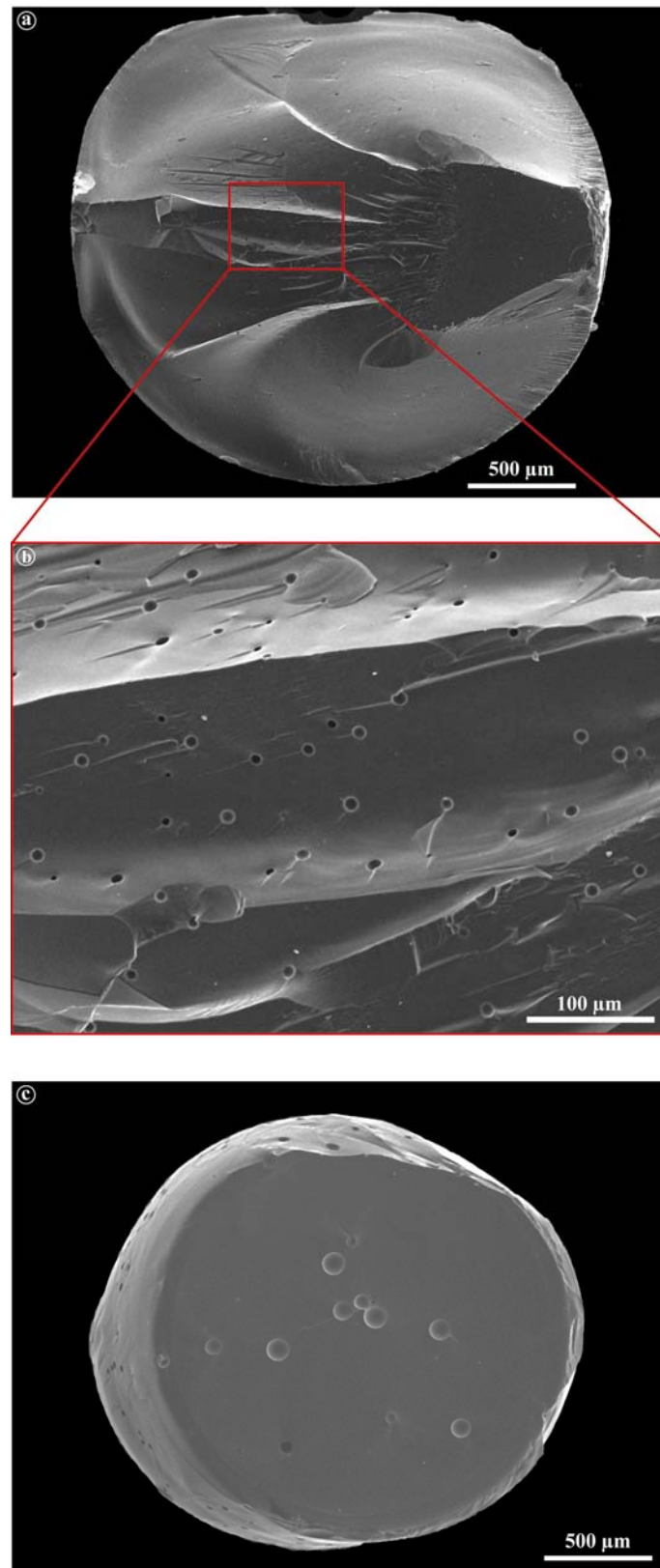


Figure IV-14 : Microphotographies électroniques prises en électrons secondaires des charges (a-b) GDMgt#10 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_L = 139.7$ MPa) et (c) GDMgt#16 ($dP/dt = -27.8$ kPa/s ; $P_L = 139.3$ MPa). Pour une même valeur de P_L , on note bien l'effet très important du taux de décompression sur la taille des bulles et leur densité numérique.

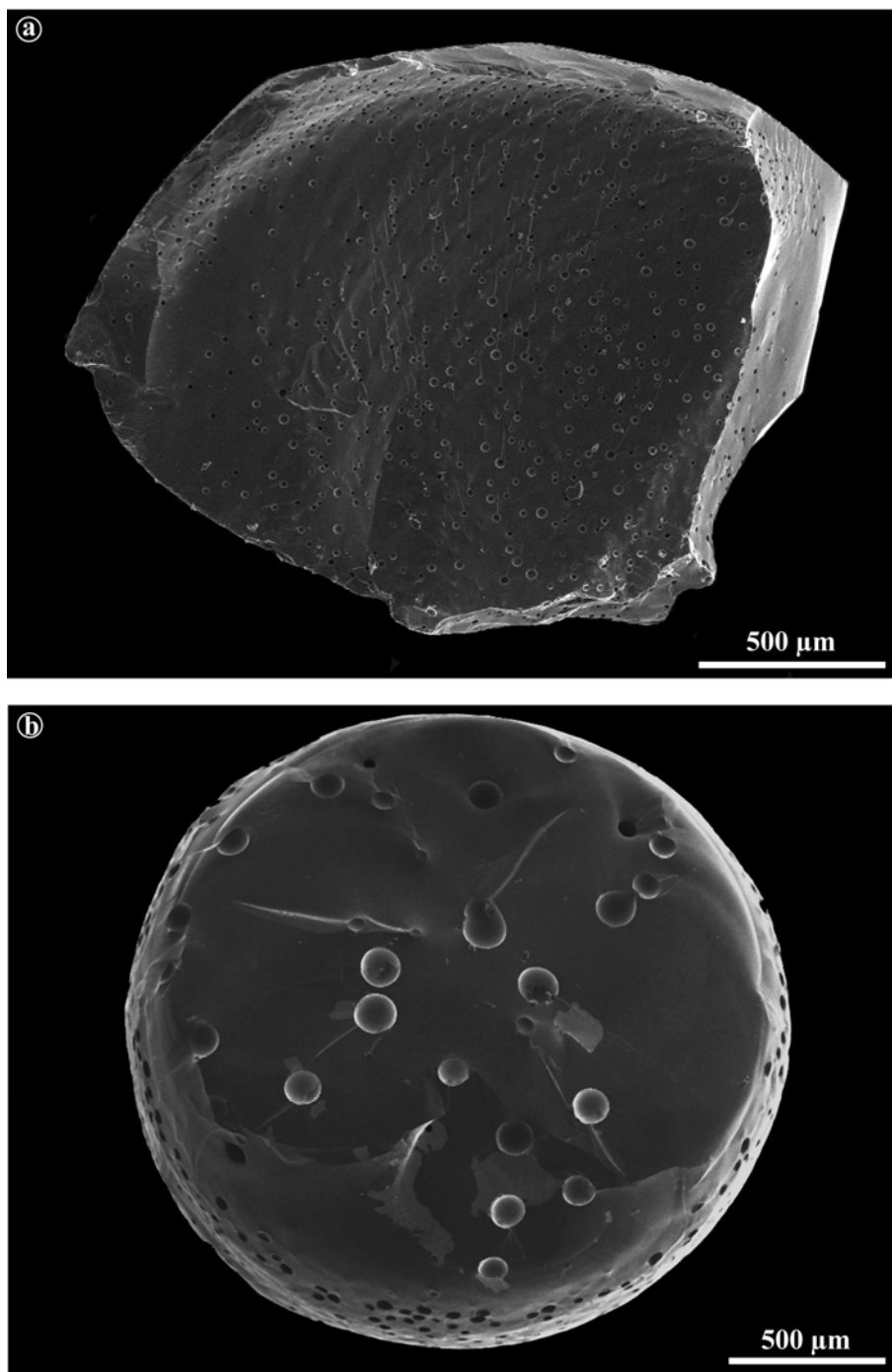


Figure IV-15 : Microphotographies électroniques prises en électrons secondaires des charges (a) GDMgt#12 ($dP/dt = -1000 \text{ kPa/s}$; $P_L = 119.5 \text{ MPa}$) et (b) GDMgt#17 ($dP/dt = -27.8 \text{ kPa/s}$; $P_L = 120 \text{ MPa}$). Les zones plus claires dans le verre en bas ou à droite de (b) sont des artefacts liés au décollement de la métallisation.

IV.2.2.3) Densité numérique de bulles

Dans la série de décompression lente (27.8 kPa/s), les bulles sont peu nombreuses et toutes raccordées à un cristal de magnétite. Etant donnée la structure particulière des verres de départ (microcristaux de magnétite concentrés en amas qui pseudomorphosent d'anciennes biotites), plusieurs bulles se forment à proximité les unes des autres sur le même amas (Figure IV-8b). Dans tous les cas, le nombre de bulles associées à un amas est nettement inférieur au nombre de microcristaux : la croissance diffusive des premières bulles nucléées sur un amas aboutit rapidement à un appauvrissement en volatils dans le liquide environnant, d'où l'impossibilité de former des bulles sur tous les microcristaux. On n'observe pas d'évolution de la distribution des bulles avec la chute de pression, ce qui suggère que la densité numérique de bulles reste constante au cours de la décompression. L'analyse quantitative confirme cette impression (Figure IV-12c) : passée la pression de nucléation (≈ 190 MPa), la densité de bulles augmente rapidement et se stabilise dès $P_L = 179.6$ MPa à une valeur plateau de $\approx 270 \text{ mm}^{-3}$.

Pour la série à 1000 kPa/s, la densité numérique de bulles n'a pu être mesurée que dans les quatre échantillons comportant un cœur vésiculé de façon uniforme, c'est-à-dire trempés à $P_L \leq 150$ MPa. Dans ces quatre échantillons, les densités numériques sont très élevées et quasiment constantes, avec des valeurs comprises entre 12700 mm^{-3} et 14600 mm^{-3} , et une valeur moyenne de 13400 mm^{-3} (Figure IV-12c). Aux plus hautes pressions, les bulles sont localisées au contact ou à proximité des amas de magnétite et n'ont pas pu être comptabilisées du fait de leur petite taille (à 180.2 MPa, par exemple, les bulles sont tellement petites qu'elles sont à peine distinguables des microcristaux). L'étude texturale (ci-dessus) permet de dire que la densité numérique de bulles augmente progressivement entre 180.2 et 160 MPa avec le développement de nuages de petites bulles autour des fantômes de biotites. Par analogie avec les échantillons de la série à 27.8 kPa/s avec lesquels il présente de fortes similitudes texturales, l'échantillon GDMgt#5 trempé à 180.2 MPa doit avoir une densité numérique d'environ 300 mm^{-3} . L'augmentation progressive de n_{3D} entre 180 et 150 MPa est schématisée par une flèche dans la Figure IV-12c.

Si l'on fait la synthèse de ces données avec celles de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) et mes résultats sur le système rhyolite-hématite-H₂O, on peut tirer les enseignements suivants :

(1) Pour un taux de décompression de 27.8 kPa/s, le système rhyolite-magnétite-eau montre un comportement parfaitement stationnaire de n_{3D} au cours de la décompression. L'événement de nucléation hétérogène à l'origine des bulles est de courte durée (de 190 à 180 MPa) et s'arrête ou presque dès que n_{3D} atteint la valeur $n_{STAT} \approx 270 \text{ mm}^{-3}$.

(2) La cinétique de nucléation est beaucoup plus complexe à 1000 kPa/s. En effet, le régime stationnaire n'est atteint qu'à partir de 150 MPa, soit environ 35 MPa sous la pression de nucléation. Entre 185 MPa et 150 MPa, on observe une augmentation progressive du nombre de bulles avec une nucléation "multiforme" : d'abord nucléation nettement hétérogène exclusivement sur la magnétite, puis nucléation en "nuage" autour des fantômes de biotite, et finalement nucléation généralisée dans l'ensemble du verre, y compris à grande distance des amas de magnétite. A ce stade, n_{3D} atteint une valeur stationnaire extrêmement élevée : $n_{STAT} \approx 13400 \text{ mm}^{-3}$. Dans des conditions similaires de teneurs en eau et de taux de décompression, les densités numériques mesurées dans le système rhyolite-hématite-H₂O sont environ trois fois plus faibles ($\approx 5000 \text{ mm}^{-3}$). On essaiera d'expliquer la signification de cette disparité dans la discussion.

(3) Si l'on compare les densités numériques mesurées en régime stationnaire dans le système rhyolite-magnétite-H₂O, on retrouve l'effet majeur du taux de décompression sur la densité numérique de bulles mis en évidence dans les études antérieures : à même valeur de P_L , n_{3D} est 50 fois plus élevée à 1000 kPa/s qu'à 27.8 kPa/s. Cet effet est bien illustré dans les Figures IV-14 et IV-15 qui permettent de comparer les textures obtenues à 27.8 et 1000 kPa/s pour $P_L \approx 140 \text{ MPa}$ (Figure IV-14) et $P_L \approx 120 \text{ MPa}$ (Figure IV-15).

IV.2.2.4) Aspects compositionnels : teneurs en eau

Pour estimer le degré de déséquilibre du processus de dégazage, j'ai mesuré par spectrométrie FTIR la teneur en eau dans le verre de l'échantillon GDMgt#16 décomprimé à $|dP/dt| = 27.8 \text{ kPa/s}$ et trempé à $P_L = 139.7 \text{ MPa}$, c'est-à-dire environ 50 MPa sous la pression de nucléation ($\approx 190 \text{ MPa}$ à $dP/dt = -27.8 \text{ kPa/s}$). Six analyses ont été faites dans le verre le plus loin possible des groupes de bulles associés aux amas de magnétite : j'ai obtenu une valeur moyenne de 5.36 % pds avec un écart-type de 0.16 % pds. Cette valeur est légèrement supérieure à la solubilité calculée pour une pression de 140 MPa en utilisant les modèles de Zhang (1999) et de Tamic et al. (2001) : 5.0 % pds et 4.9 % pds, respectivement (Figure IV-16). Je rappelle que, pour les analyses d'eau faites après décompression, les

volumes "échantillonnés" par le faisceau infrarouge sont hétérogènes, avec des teneurs en eau comprises entre deux bornes : (i) une teneur minimale, au contact des bulles, égale à la valeur de solubilité à la pression de trempe ; et (ii) une teneur maximale au plus loin des bulles, c'est-à-dire, là où la perte en eau par diffusion est minimale. Lors de la session d'analyse, j'ai choisi de positionner les points de mesure le plus loin possible des bulles pour échantillonner majoritairement des volumes de liquide riches en eau.

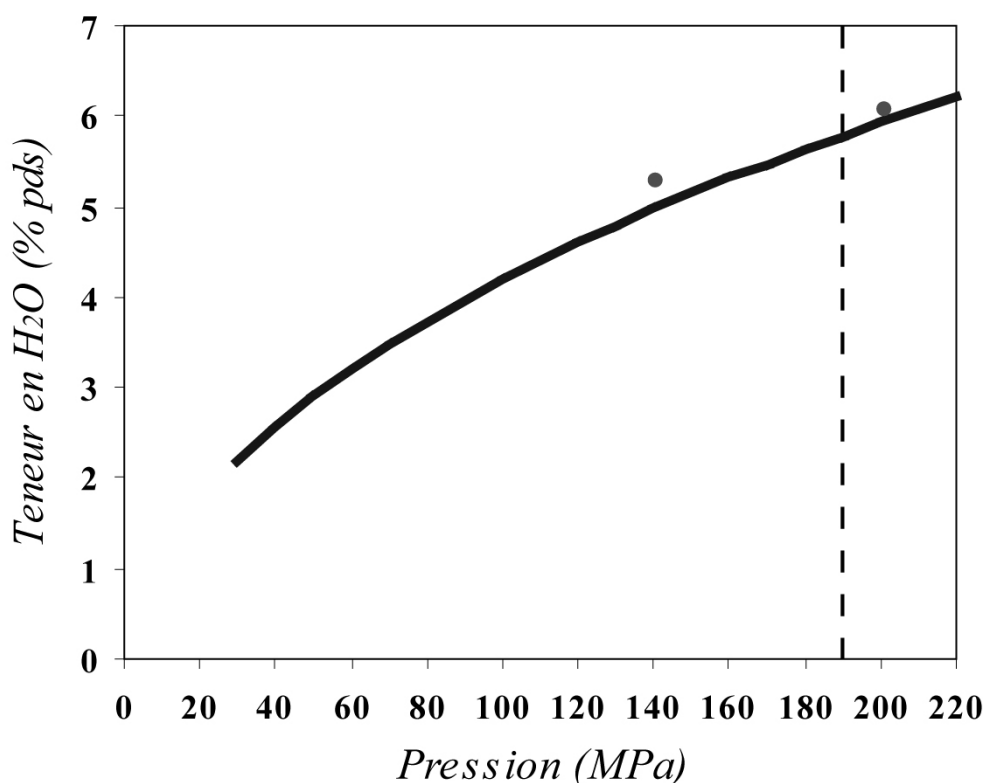


Figure IV-16 : Teneurs en eau analysées par spectrométrie FTIR dans les verres de départ et dans le verre de l'échantillon GDMgt#16 décomprimé à 27.8 kPa/s et trempé à $P_L = 139.7$ MPa ; les teneurs en eau sont reportées en fonction de la pression de trempe. La taille des points d'analyses prend en compte l'erreur de mesure. La ligne en trait épais correspond à la courbe de solubilité de l'eau dans le système rhyolitique calculée en utilisant le modèle de Zhang et al (1999). La ligne en tirets visualise la pression de nucléation pour ce taux de décompression ($P_N = 190$ MPa).

La nucléation hétérogène des bulles sur les cristaux de magnétite intervient seulement 10 MPa sous la pression de saturation en eau du liquide rhyolitique : selon les modèles de solubilité de Zhang et Tamic et al., cette très faible valeur de ΔP correspond à une sursaturation en eau, ΔC_{H_2O} , de 0.15 % pds. Malgré la très faible densité numérique de bulles dans la série à 27.8 kPa/s, on constate que le degré de saturation n'augmente que très

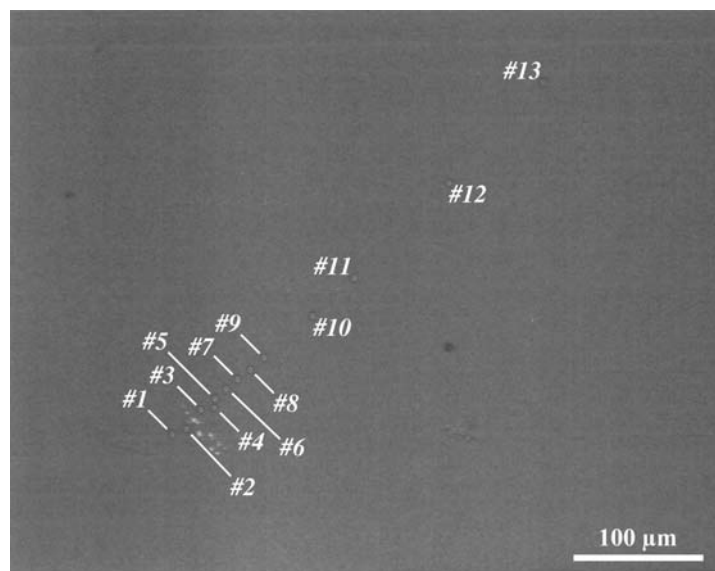
légèrement au cours de la décompression : il atteint seulement 0.5 % pds à $P_L \approx 140$ MPa (Figure IV-16). On se trouve donc dans des conditions proches d'un dégazage à l'équilibre, un résultat déjà suggéré par les valeurs élevées de la vésicularité, proches des valeurs d'équilibre (Figure IV-12b). Cela signifie que la perte en eau par croissance diffusive des bulles a affecté l'ensemble du liquide, y compris les volumes situés loin des bulles, c'est-à-dire, à une distance de 100-150 microns de la bulle la plus proche (Figure IV-8a). Il est intéressant de noter que la valeur de $\Delta C_{H_2O} \approx 0.5$ % mesurée loin des bulles à $P_L \approx 140$ MPa serait suffisante pour provoquer la nucléation hétérogène de bulles supplémentaires, mais que cela ne se produit pas à cause de l'absence de cristaux de magnétite.

IV.2.2.5) Aspects compositionnels : homogénéité des verres de départ

Après une phase de nucléation clairement hétérogène à haute pression ($P_L \approx 185$ MPa), la série à 1000 kPa/s se distingue par le développement de textures de nucléation uniformes au cœur des échantillons pour des degrés de sursaturation de seulement 30 à 40 MPa (Figure IV-9). Dans leur grande majorité, les bulles se forment loin des agrégats de magnétite issus de la déstabilisation de la biotite. Ce résultat suggère une origine par nucléation homogène, en accord avec l'absence de cristaux visibles au contact de la plupart des bulles. Cependant la faible valeur de ΔP plaide plutôt en faveur d'un processus de nucléation hétérogène sur des substrats de type magnétite. Le comportement ambigu de cette série d'expériences pourrait être lié au protocole de préparation des verres de départ : pour les expériences dans le système rhyolite-magnétite-H₂O, nous avons éliminé la phase de fusion à haute température ($T = 1000^\circ\text{C}$) utilisée auparavant dans la préparation des verres de départ dans les systèmes rhyolite-H₂O (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004) et rhyolite-hématite-H₂O. En supprimant cette phase haute température, on a peut-être permis la persistance dans le bain magmatique de différents types d'hétérogénéités qui pourraient bouleverser la cinétique de nucléation des bulles : gradients de concentrations chimiques (majeurs et volatils), microcristaux résiduels en cours de résorption, amorce cristallines.

L'analyse des volatils par spectrométrie FTIR indique une homogénéité des échantillons en eau et des teneurs conformes aux valeurs prévues par les modèles de solubilité de la littérature. De plus, les analyses défocalisées des verres de départ à la microsonde électronique n'ont pas révélé de variations compositionnelles en éléments majeurs. On a cherché plus précisément à mettre en évidence des gradients de concentrations en fer dans le

verre autour des agrégats de magnétite. L'objectif était de tester l'hypothèse que le rééquilibrage des verres de départ serait incomplet, avec des zones enrichies en fer persistant autour des anciennes biotites. Pour avoir une meilleure précision, l'élément Fe a été analysé selon le protocole décrit plus haut : chaque donnée est la moyenne de cinq analyses consécutives faites sur le même point avec un faisceau légèrement défocalisé (5 μm), un courant de 8 nA et une tension de 15 kV. Les analyses obtenues autour d'un agrégat de magnétites sont reportées dans la Figure IV-17 : aucune variation significative de la teneur en fer n'est détectable. En combinant ces résultats avec ceux des analyses de l'eau par spectrométrie FTIR, on conclut que les verres de départ sont chimiquement homogènes bien qu'ils n'aient pas subi la phase de présaturation en eau à 1000°C. Les techniques d'analyse utilisées ne permettent pas de rejeter catégoriquement l'existence de reliques minérales microscopiques en cours de résorption ou d'amorces cristallines dans le verre. Cependant, aucune trace de minéraux autres que les amas de magnétite produits par déstabilisation de la biotite et quelques rares cristaux isolés de magnétite n'est observable en microscopie optique ou en microscopie électronique à balayage.



Analyse n°	Teneur en Fe (% pds)
#1	0,543 (0,010)
#2	0,511 (0,014)
#3	0,541 (0,017)
#4	0,502 (0,019)
#5	0,528 (0,017)
#6	0,526 (0,014)
#7	0,510 (0,019)
#8	0,514 (0,024)
#9	0,501 (0,025)
#10	0,498 (0,024)
#11	0,527 (0,015)
#12	0,533 (0,017)
#13	0,506 (0,016)

Figure IV-17 : Profil de concentration en fer à proximité d'un agrégat de microcristaux de magnétite (en bas à gauche) dans le verre de départ GDMgt#4. Les points d'analyse à la microsonde électronique apparaissent en blanc sur la microphotographie électronique (électrons rétrodiffusés). Pour chaque point, le tableau donne la moyenne de cinq mesures consécutives et l'écart-type (entre parenthèses).

IV.3) EXPERIENCES DE DECOMPRESSION AVEC L'OBSIDIENNE ATHO

Afin de compléter notre étude de l'effet de la magnétite sur la nucléation des bulles d'eau dans un magma rhyolitique, une série de décompression à 1000 kPa/s a été réalisée sur la composition rhyolitique ATHO. Du fait de sa richesse en fer, l'obsidienne ATHO permet de stabiliser une forte densité de microcristaux de magnétite. Le but visé est de mieux comprendre l'effet de la densité de cristaux sur la cinétique de nucléation des bulles d'eau.

IV.3.1) VUE D'ENSEMBLE DES TEXTURES – PRESSION DE NUCLEATION

Huit expériences de décompression ont été réalisées avec les verres de départ ATHO à une pression initiale de 200 MPa, un taux de décompression de 1000 kPa/s et des pressions de trempe P_L comprises entre 170.2 et 40.2 MPa (Tableau IV-3). L'expérience ATHO#18 trempée à 170.2 MPa ne montre aucun événement de nucléation (Figure IV-18a). Les sept autres expériences montrent un cœur vésiculé de manière uniforme (Figure IV-18b-c). La pression de nucléation dans cette série de décompression est donc comprise entre 170 et 160 MPa, soit un degré de sursaturation requis pour la nucléation de 35 ± 5 MPa.

Les échantillons trempés entre 160 et 80 MPa contiennent une population unimodale de bulles distribuées de manière uniforme. L'observation au microscope optique en lumière transmise montre que toutes les bulles sont en contact direct avec un cristal de magnétite (ou un petit nombre de cristaux ; Figure IV-19). La relation réciproque n'est pas vraie : la majorité des cristaux sont isolés dans le liquide, à plusieurs dizaines de micromètres de la bulle la plus proche (Figure IV-19). De fait, la densité numérique de cristaux est très supérieure à la densité numérique de bulles comme le montre l'analyse texturale quantitative (cf § IV.3.2).

La figure IV-20 montre des microphotographies d'une section polie de l'échantillon ATHO#14 dans lesquelles on voit les relations de mouillage des bulles avec les cristaux. La forme caractéristique en montgolfière n'est pas une morphologie d'équilibre car les variations de la courbure moyenne d'une interface ne sont pas permises à l'équilibre textural. Cet écart à l'équilibre peut être interprété de deux manières différentes : (i) soit il se produit pendant le refroidissement final de l'expérience malgré l'utilisation d'un dispositif de trempe rapide (200°C/s) ; (ii) soit le taux de décompression (1000 kPa/s) est trop élevé pour permettre l'établissement de relations d'équilibre textural entre le cristal de magnétite et la bulle en pleine croissance.

Experience no.	H ₂ O ^a (wt%)	-dP/dt (kPa/s)	P _L (MPa)	Nucléation ^b	D _{2D} ^c (μm)	D _{3D} ^c (μm)	V ^d (%)	n _{2D} ^e (mm ⁻²)	n _{3D} ^f (mm ⁻³)
ATHO#18	7,2	990	170,2	non	0	0	0	0	0
ATHO#19 ^g	7,0	1020	160	oui (55)	-	8,0 (1,0)	0,02	n.d.	324
ATHO#16	4,3 [6,2]	1000	149,4	oui (90)	13,6 (3,0)	14,5 (3,0)	0,4	25,2	2159
ATHO#13	4,9 [6,1]	990	130	oui (83)	20,5 (4,8)	21,5 (4,8)	1,4	40,6	2231
ATHO#20	7,3	1010	110,1	oui (324)	21,7 (7,0)	22,7 (6,5)	2,3	58,8	3582
ATHO#14	6,3 [6,3]	1010	100	oui (169)	23 (7,2)	22,9 (7,6)	2,2	49,6	2863
ATHO#17	6,4	980	80,3	oui (313)	37,9 (10,0)	41,0 (10,3)	10,6	98,5	2975
ATHO#15 ^h	6,0 [6,0]	990	40,2	oui (754)	39,4 (27,4)	22,0 (20,4)	36,6	319,3	9201
ATHO#15 (> 30 μm)				oui (378)	61 (22,7)	60,5 (22,8)	33,7	153,1	3394
ATHO#15 (< 30 μm)				oui (376)	17,7 (7,0)	16,5 (7,5)	2,9	103,9	5807

Tableau IV-3 : Tableau récapitulatif des expériences de décompression réalisées dans le système rhyolite-magnétite-H₂O avec l'obsidienne A-THO. Le taux de décompression et la pression de trempe sont reportés dans les colonnes 3 et 4. Les principaux paramètres texturaux (D_{2D}, D_{3D}, V, n_{2D}, n_{3D}) sont définis dans le paragraphe II.5.4. Tous les verres de départ ont été présaturés en eau à P_{H₂O} = 200 MPa et T = 825°C en ACE (voir section IV.1.2).

^a Teneur en eau dans le verre de départ calculée à partir de : (i) la masse d'eau chargée dans la capsule de départ ; (ii) la masse d'eau en excès à la fin de l'expérience de saturation ; (iii) la masse du cylindre d'obsidienne. Les nombres entre crochets correspondent aux teneurs en eau mesurées par FTIR (typiquement l'erreur est de ± 0.2 % pds).

^b Colonne indiquant si le coeur de l'échantillon est dépourvu de bulles ("non") ou bien s'il a subi un événement de nucléation ("oui") ; le nombre de bulles utilisées pour le comptage et le traitement quantitatif sur sections polies est signalé entre parenthèses).

^c Diamètres 2D et 3D moyens (voir la section II.5.4 pour le mode de calcul du traitement statistique). Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

^d Vésicularité (en % volumique).

^e Densité numérique de bulles par unité de surface de verre.

^f Densité numérique de bulles par unité de volume de verre.

^g Pour ATHO#19, les paramètres texturaux ont été déterminés à partir d'une lame épaisse double polie de l'échantillon en réalisant des mesures de la taille et du nombre de bulles en microscopie optique.

^h L'échantillon ATHO#15 présente une distribution bimodale des bulles. La première ligne donne les paramètres texturaux globaux ; les paramètres correspondant aux bulles de taille > 30 μm sont donnés dans l'avant-dernière ligne et ceux pour les bulles < 30 μm dans la dernière ligne.

n.d. = non déterminé.

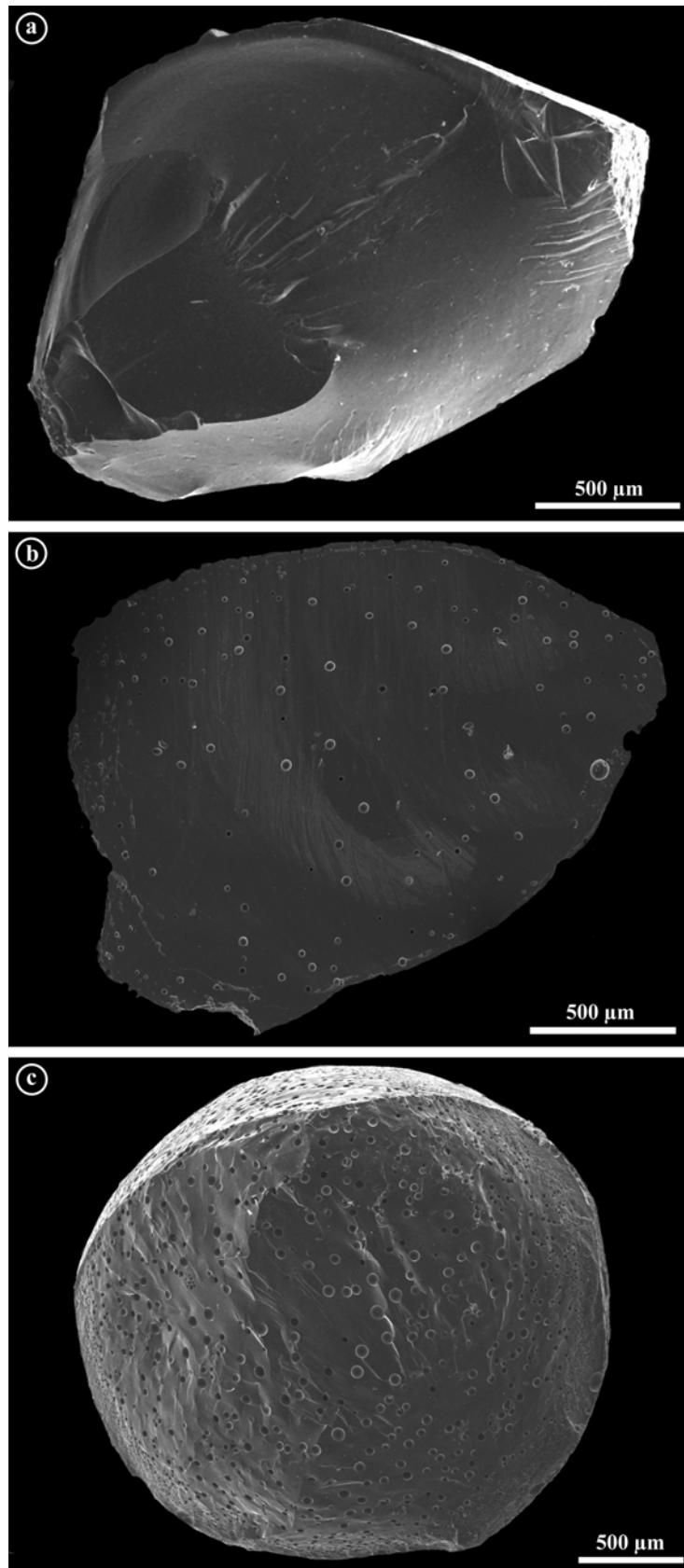


Figure IV-18a-c : Microphotographies électroniques prises en électrons secondaires des charges expérimentales : (a) ATHO#18 ($P_L = 170.2$ MPa) ; (b) ATHO#20 ($P_L = 110$ MPa) ; et (c) ATHO#17 ($P_L = 80.3$ MPa).

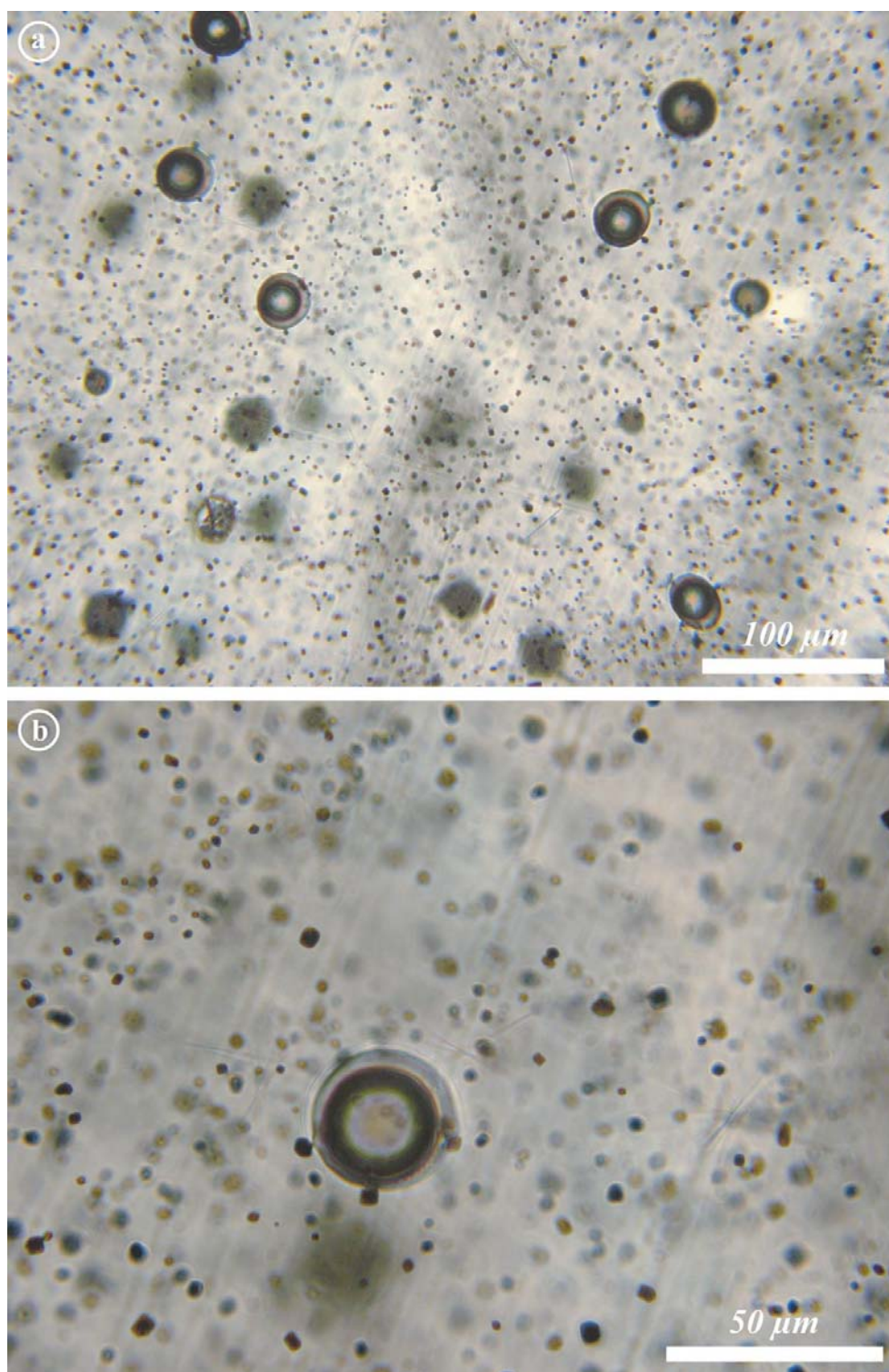


Figure IV-19a-b : Microphotographies prises au microscope optique (lumière transmise) d'une lame épaisse de la charge expérimentale ATHO#14 ($P_L = 100$ MPa) : (a) vue d'ensemble montrant une multitude de microcristaux de magnétite et des grosses bulles de vapeur d'eau relativement peu nombreuses ; (b) détail montrant les relations de mouillage entre les bulles et les cristaux de magnétite.

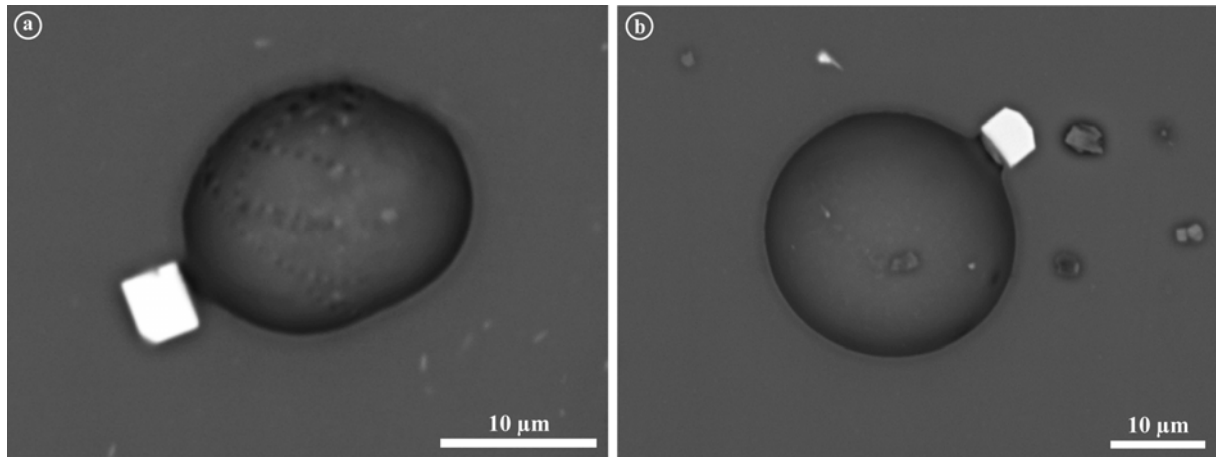


Figure IV-20a-b : Microphotographies électroniques prises en électrons rétrodiffusés d'une section polie de la charge expérimentale ATHO#14 ($P_L = 100$ MPa) montrant les relation de mouillage entre les bulles et les cristaux de magnétite.

L'échantillon ATHO#15 trempé à $P_L = 40.2$ MPa se distingue de tous les autres échantillons par sa vésicularité beaucoup plus élevée, une déformation marquée des bulles et une nette bimodalité des tailles de bulles (Figure IV-21). A côté de bulles relativement grosses - avec un diamètre moyen de $60 \mu\text{m}$ - on observe une population de petites bulles avec un diamètre de quelques microns.

IV.3.2) ETUDE QUANTITATIVE DES DIFFERENTS PARAMETRES TEXTURAUX

IV.3.2.1) Taille des bulles

L'ensemble des échantillons expérimentaux de cette série de décompression, à l'exception de ATHO#15 qui est discuté ci-après, montre une distribution unimodale de la taille des bulles avec une très faible dispersion (Figure IV-22). L'évolution du diamètre moyen des bulles avec la pression de trempe est illustrée sur la Figure IV-23a : D_{3D} augmente de $8.0 \mu\text{m}$ à 160 MPa à $41.0 \mu\text{m}$ à 80.3 MPa.

L'échantillon ATHO#15 trempé à 40.2 MPa est intéressant car il présente une distribution de tailles des bulles différente de tous les échantillons décomprimés jusqu'à présent. La distribution observée dans cette charge expérimentale est bimodale avec une population de grosses bulles (de quelques dizaines de μm à plus de $100 \mu\text{m}$) coexistant avec des petites bulles de quelques μm à $10\text{-}20 \mu\text{m}$ seulement (Figure IV-21b).

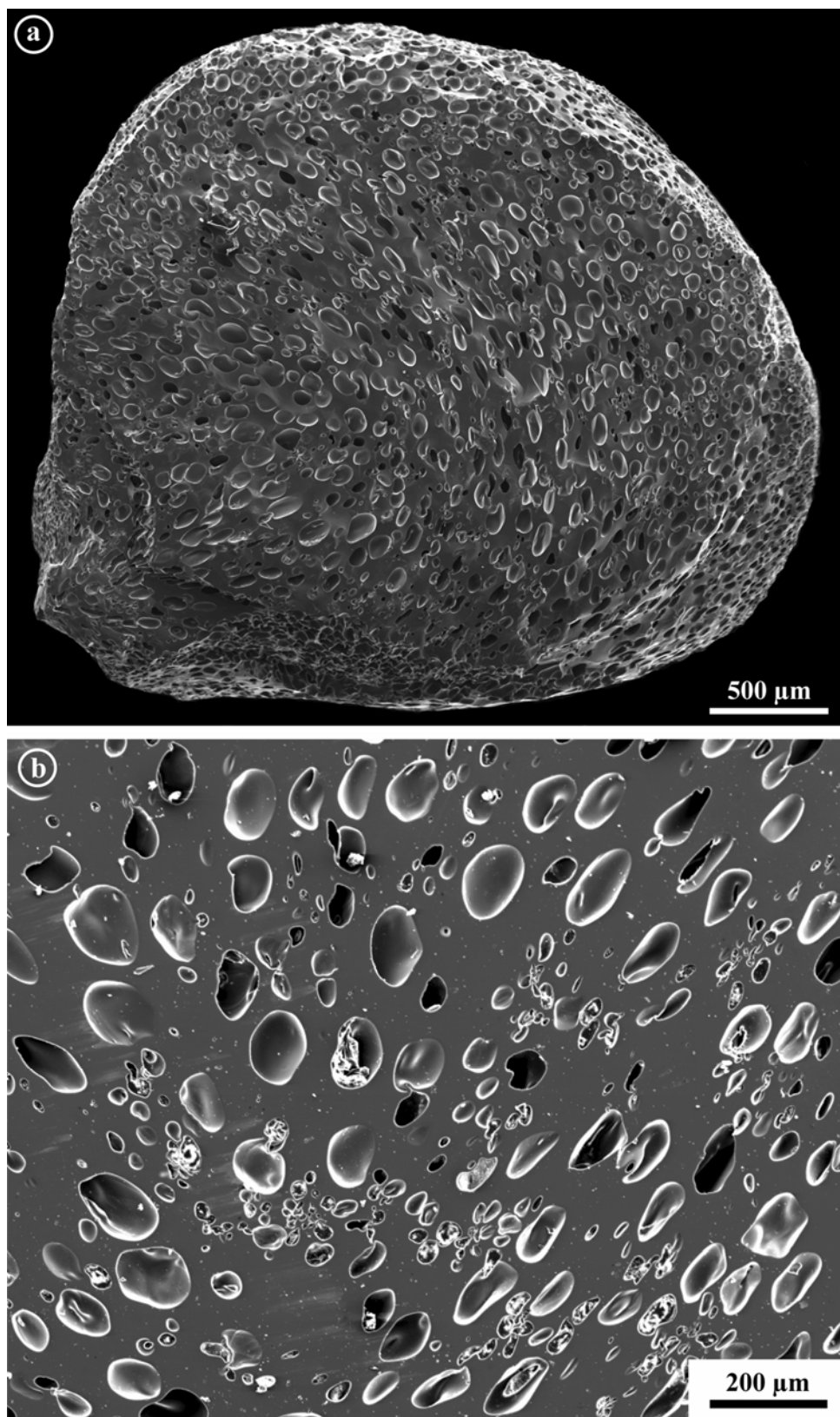


Figure IV-21a-b : Microphotographies électroniques de la charge expérimentale ATHO#15 ($P_L = 40.2$ MPa) : (a) vue d'ensemble d'une surface de fracture (observée en mode "électrons secondaires") ; (b) détail d'une section polie (vue en mode "électrons rétrodiffusés") montrant la distribution bimodale des tailles de bulles.

L'histogramme des fréquences de tailles de bulles n'est pas nettement bimodal, mais il se distingue par une très grande dispersion des tailles et surtout par une énorme population de petites bulles ($< 30 \mu\text{m}$), complètement absente dans les échantillons trempés à plus haute pression (par exemple à $P_L = 80.3 \text{ MPa}$; Figure IV-24). Pour cet échantillon, on a d'abord calculé la taille moyenne et la densité numérique pour la totalité des bulles, puis on a calculé ces paramètres séparément pour la population de grosses bulles et pour la population de petites bulles (la limite entre les deux populations a été fixée à $30 \mu\text{m}$; Tableau IV-3). La taille moyenne des grosses bulles, $61 \mu\text{m}$, est dans le prolongement de la tendance évolutive définie par les autres échantillons de la série, ce qui indique que la population de grosses bulles dans ATHO#15 est équivalente à la population unique reconnue dans les échantillons trempés à plus haute pression. Quant à la population de petites bulles, elle doit correspondre à un second événement de nucléation se produisant entre 80.3 MPa (la pression de trempe de l'échantillon ATHO#17, dans lequel il n'y a pas de petites bulles) et 40.2 MPa . La signification de cette seconde nucléation sera discutée plus loin.

IV.3.2.2) Vésicularité

Dans cette série de décompression, la vésicularité augmente d'abord lentement de 0% à 160 MPa à $\approx 2 \%$ à 100 MPa , puis beaucoup plus rapidement pour atteindre $\sim 36 \%$ à 40 MPa . On constate un décalage systématique de l'ordre d'une dizaine de pour cent entre les vésicularités observées et les valeurs d'équilibre (Figure IV-23b).

IV.3.2.3) Densité numérique de bulles

Cette série de décompression met en jeu des magmas rhyolitiques contenant une population très dense de microcristaux de magnétite (Figure IV-19). Il est intéressant de déterminer si le comportement de la nucléation des bulles - en ce qui concerne les densités numériques - reste le même que celui observé dans le cas de la nucléation homogène (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004) et dans le cas de la nucléation hétérogène dans le système rhyolite-hématite-H₂O (Chapitre III). De fait, la densité numérique de bulles évolue de façon conforme aux observations antérieures : n_{3D} commence par augmenter brutalement, dès le franchissement de la pression de nucléation à 165 MPa , puis se stabilise rapidement à une valeur $n_{\text{STAT}} \approx 2800 \text{ mm}^{-3}$ (cette valeur est la moyenne des mesures entre 150 et 80 MPa ; Figure IV-23c).

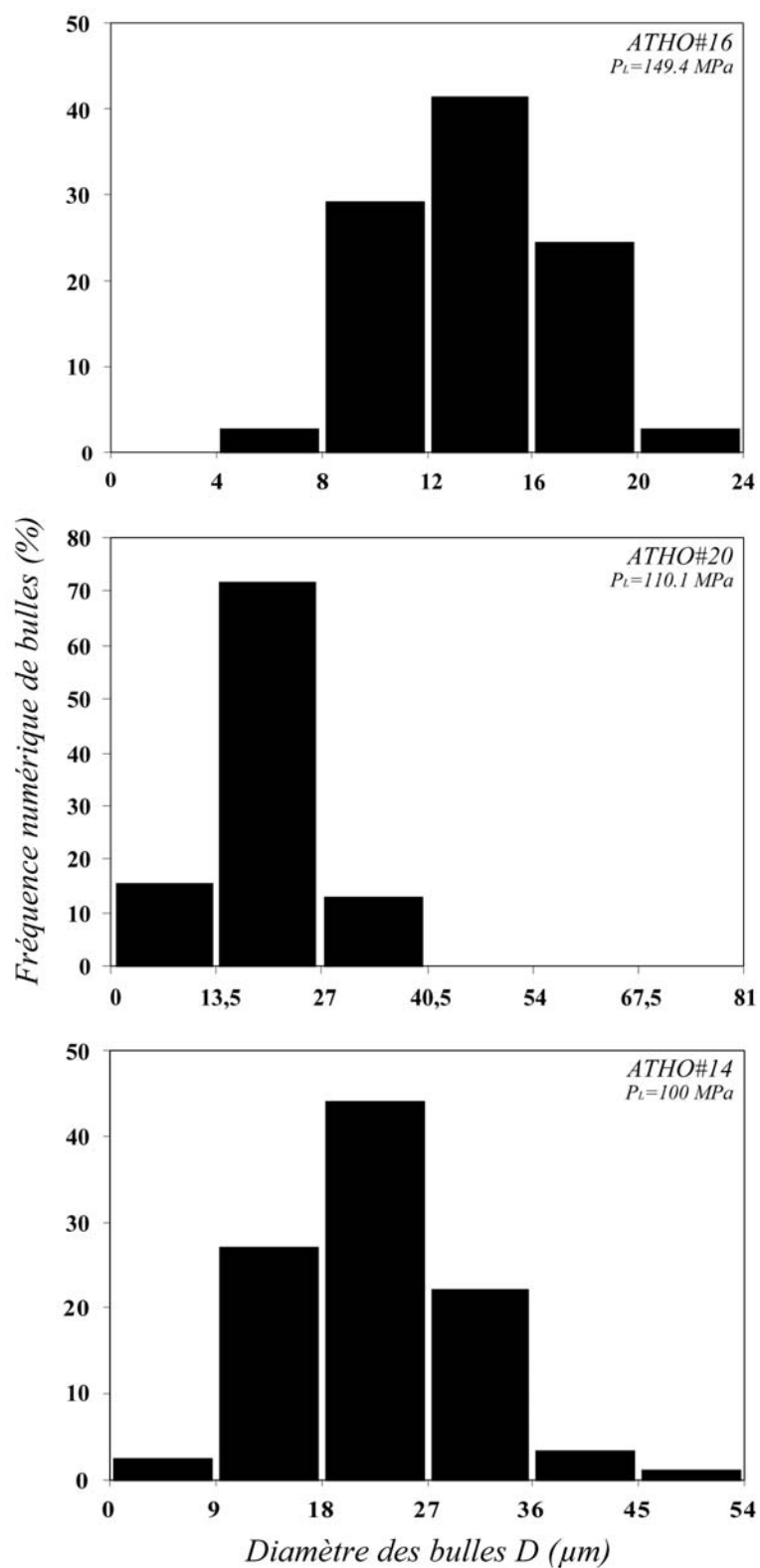


Figure IV-22 : Evolution des distributions de tailles des bulles 3D des échantillons expérimentaux avec la baisse de pression pour la série de décompression ATHO à 1000 kPa/s. Les bornes des classes de taille sont différentes de manière à obtenir 6 classes pour chaque échantillon.

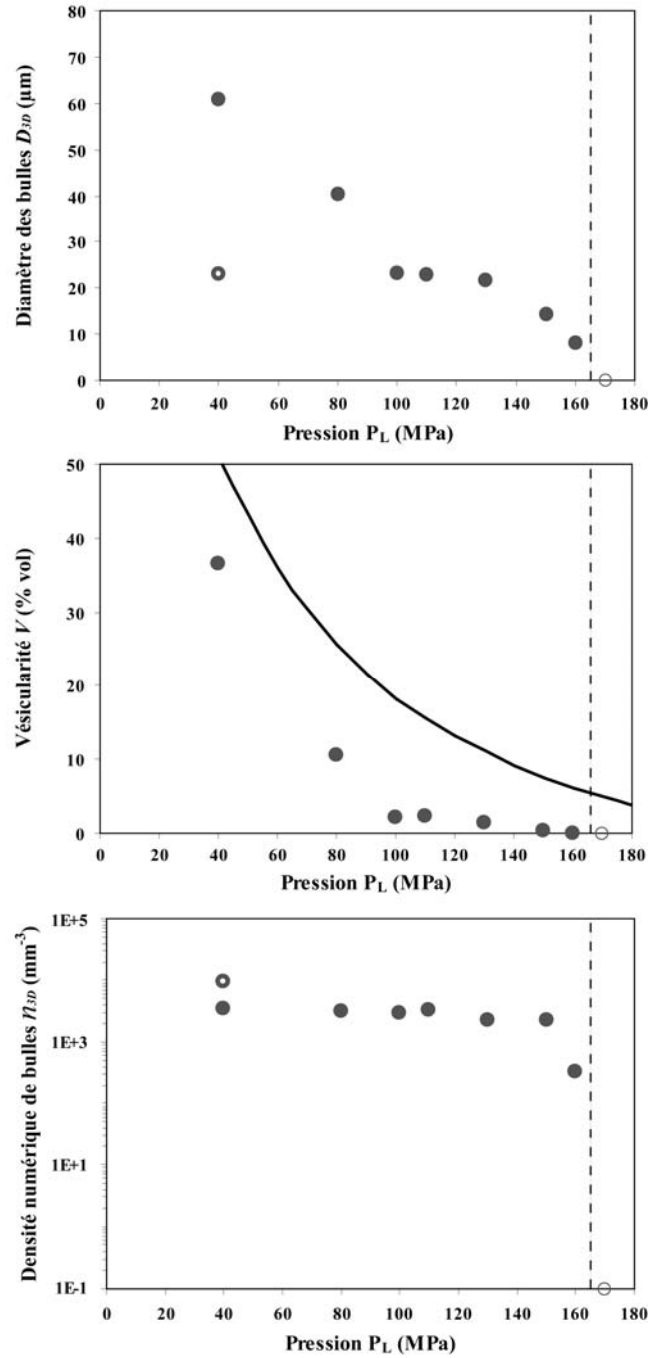


Figure IV-23. Diagrammes montrant l'évolution (a) du diamètre moyen des bulles, (b) de la vésicularité et (c) de la densité numérique de bulles en fonction de la pression de trempe (P_L) pour la série de décompression avec le verre rhyolitique ATHO. L'échantillon ATHO#15 ($P_L = 40.2$ MPa) se distingue par l'apparition d'une deuxième population de bulles, de petite taille : pour cet échantillon, on a reporté d'une part les valeurs de D_{3D} et de n_{3D} mesurées pour l'ensemble des bulles (cercles vides), et d'autre part les valeurs de D_{3D} et de n_{3D} pour la population de grosses bulles (cercles pleins). Le cercle vide à $P_L = 170.2$ MPa correspond à l'échantillon ATHO#18. La courbe en trait gras en (b) montre l'évolution de la vésicularité d'équilibre avec la pression (la méthode de calcul est donnée en annexe). Les lignes en tiretés indiquent la pression de nucléation ($P_N \approx 165$ MPa).

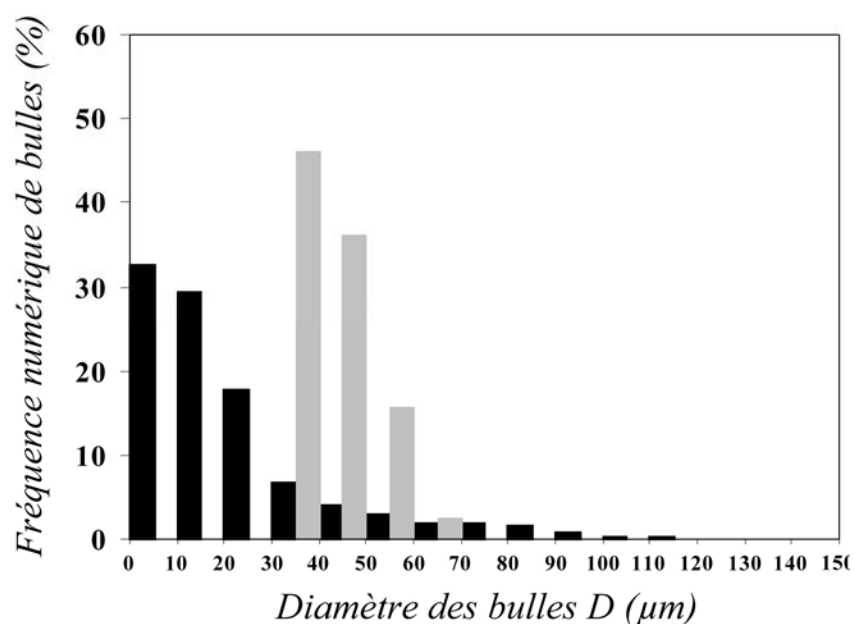


Figure IV-24 : Distributions de tailles des bulles 3D des échantillons ATHO#15 ($P_L = 40.2$ MPa ; histogramme noir) et ATHO#17 ($P_L = 80.3$ MPa ; histogramme gris). La comparaison de ces deux distributions montre l'apparition d'une forte population de petites bulles qui résulte d'une reprise de la nucléation entre 80 et 40 MPa.

L'échantillon ATHO#15 trempé à 40.2 MPa se distingue par une densité numérique globale beaucoup plus élevée (9200 mm^{-3} ; Tableau IV-3). Cette valeur plus élevée est à mettre sur le compte du second événement de nucléation qui se produit entre 80 et 40 MPa et qui est à l'origine de la population de petites bulles spécifique à cet échantillon (Figures IV-21 et IV-24). Si l'on ne prend en considération que les grosses bulles, on obtient une densité numérique de $\approx 3400 \text{ mm}^{-3}$ en bon accord avec le plateau à 2800 mm^{-3} bien visible entre 150 et 80 MPa.

Un résultat majeur de cette série d'expériences est de démontrer de manière indiscutable que, dans le cas de la nucléation hétérogène, la densité numérique de bulles n'est pas imposée par la densité numérique de cristaux. La figure IV-19 montre en effet qu'une écrasante majorité de cristaux de magnétite n'ont pas servi de sites de nucléation. L'analyse statistique montre que la densité numérique de bulles ($\approx 2800 \text{ mm}^{-3}$) est inférieure d'environ deux ordres de grandeur à la densité numérique de cristaux ($\approx 1.9 \times 10^5 \text{ mm}^{-3}$; voir section IV.2.2).

IV.3.2.4) Signification du second événement de nucléation

Comme les verres expérimentaux sont opaques, il n'est pas possible d'identifier les zones appropriées pour l'analyse des teneurs en eau sur lames épaisses par spectrométrie FTIR (c'est-à-dire, des zones dépourvues de bulles en profondeur). En l'absence de mesures directes, on peut s'appuyer sur les modèles de solubilité pour estimer les degrés de sursaturation en eau dans la série de décompression ATHO. Selon les modèles de Zhang et al. (1999) et Tamic et al. (2001), la valeur de ΔP requise pour la nucléation hétérogène des bulles dans la série ATHO (35 ± 5 MPa) correspond à une sursaturation en eau de 0.5-0.6 % pds. L'arrêt ou le très fort ralentissement de la nucléation entre 160 et 150 MPa signifie que la nucléation et la croissance diffusive des bulles ont permis de réduire partout ou presque le degré de sursaturation en dessous de cette valeur.

La reprise de la nucléation entre 80 et 40 MPa implique que, à basse pression, une densité numérique de bulles de 2800 mm^{-3} n'est plus suffisante pour maintenir la sursaturation en eau en dessous de $\approx 0.5\text{-}0.6$ % pds. On peut penser que l'augmentation du degré de sursaturation à basse pression est liée à une diminution de la diffusivité de l'eau due à la diminution importante de la teneur en eau moyenne dans le liquide rhyolitique. Compte tenu de la multitude de microcristaux de magnétite dans le liquide entre les bulles (Figure IV-19), une légère augmentation de la sursaturation en eau suffit à provoquer une reprise de la nucléation hétérogène des bulles d'eau. Ce deuxième événement de nucléation aboutit à une augmentation d'un facteur 3 de la densité numérique de bulles, ce qui permet de réduire la distance caractéristique de diffusion de l'eau de 35 à 24 μm (je fais l'hypothèse que la demi-distance moyenne entre 2 bulles voisines est une bonne approximation de la distance caractéristique de diffusion dans le système).

IV.4) DISCUSSION

IV.4.1) PRESSIONS DE SURSATURATION ET TENSIONS DE SURFACE

IV.4.1.1) Effet de la magnétite sur les pressions de nucléation

Le premier résultat important de ce chapitre est que la nucléation hétérogène des bulles d'eau dans un magma rhyolitique contenant des cristaux de titano-magnétite et

≈ 6 % pds H₂O requiert un degré de sursaturation en volatils faible. Les expériences réalisées avec l'obsidienne de Güney Dag et hydratées à 200 MPa et 775°C ont des pressions de nucléation estimées à 185 MPa pour la série de décompression à 1000 kPa/s et à 190 MPa pour la série à 27.8 kPa/s. La pression de nucléation dans les expériences réalisées avec l'obsidienne ATHO hydratée à 200 MPa et 825°C est légèrement inférieure aux précédentes : 165 ± 5 MPa. On voit donc qu'en présence de titano-magnétite, les pressions de sursaturation ΔP_N sont réduites de façon importante : ≈ 15 MPa à 1000 kPa/s et 10 MPa à 27.8 kPa/s pour l'obsidienne Güney Dag et ≈ 35 MPa à 1000 kPa/s pour l'obsidienne ATHO. Je rappelle que la valeur de ΔP_N calculée pour la nucléation homogène des bulles d'eau dans la composition Güney Dag saturée à 200 MPa et 800°C (≈ 6 % pds H₂O) se situe dans la gamme 148-183 MPa (voir § III.3.2.1).

Mes travaux confirment aussi que le processus de nucléation est très fortement sensible à l'espèce minérale présente dans le liquide. Mes deux études (chapitre III et ce chapitre) montrent que des minéraux relativement proches sur le plan chimique, comme l'hématite et la magnétite, peuvent induire une réponse très différente du processus de nucléation. Contrairement au cas de la magnétite, mes expériences dans le système rhyolite-hématite-eau ont clairement mis en évidence un effet limité du minéral sur la nucléation des bulles d'eau : pour une pression de saturation en eau de 200 MPa et une température de 800°C, les pressions de sursaturation requises pour la nucléation des bulles dans ce système sont de 130 à 140 MPa, avec des pressions de nucléation peu différentes de celles déterminées dans le cas de la nucléation homogène.

IV.4.1.2) Tensions de surface effectives

En utilisant le protocole décrit pour le système rhyolite-hématite-H₂O (cf. section III.3.2.2), j'ai fait une estimation de la tension de surface effective, σ_{eff} , dans le système rhyolite-magnétite-H₂O. Les conditions expérimentales et les paramètres pris en compte dans le calcul sont résumés dans le Tableau IV-4. Je rappelle que σ_{eff} est définie comme la valeur de σ_{LG} pour laquelle la nucléation homogène se produirait à la même pression que celle observée dans les expériences de nucléation hétérogène. Considérant que la nucléation est détectée à partir de $n_{3D} = 1 \text{ mm}^{-3}$, on recherche la valeur de σ_{LG} pour laquelle la théorie classique prévoit une densité numérique de bulles de 1 mm^{-3} pour une pression égale à la pression de nucléation déterminée expérimentalement. Pour la série Güney Dag à 1000 kPa/s,

la valeur de la tension de surface qui reproduit au mieux les données expérimentales est $\sigma_{\text{eff}} = 0.019 \pm 0.001 \text{ N.m}^{-1}$. Cette estimation de σ_{eff} est très inférieure aussi bien à la valeur vraie de σ_{LG} dans le système et les conditions en question ($\sigma_{\text{LG}} \approx 0.096 \text{ N.m}^{-1}$; cf. section III.3.2.1) qu'à la tension de surface effective dans le système rhyolite-hématite-H₂O ($\sigma_{\text{eff}} \approx 0.081 \text{ N.m}^{-1}$). Dans la série ATHO, σ_{eff} est estimée à environ $0.032 \pm 0.001 \text{ N.m}^{-1}$.

Paramètres	Güney Dag	ATHO
P_{SAT} (Pa)	$2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$
T (K)	1048	1098
$-dP/dt$ (kPa/s)	1000	1000
$D_{\text{H}_2\text{O}}$ (m ² s ⁻¹)	$1,34 \cdot 10^{-11}$	$1,86 \cdot 10^{-11}$
ρ_{liq} (kg.m ⁻³)	2245	2245
X_{M}	0.0256	0.0256
σ_{eff} (N.m ⁻¹)	0.019	0.032

Tableau IV-4 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour estimer les tensions de surface effectives dans le système rhyolite-magnétite-H₂O avec les obsidiennes Güney Dag et ATHO. Les symboles utilisés sont les mêmes que dans le chapitre III.

IV.4.1.3) Angles de raccordement bulle-magnétite-rhyolite

Les faibles valeurs de ΔP_{N} mesurées dans le système rhyolite-magnétite-H₂O impliquent un caractère mouillant des bulles d'eau sur les oxydes, c'est-à-dire, un angle de raccordement des bulles sur les cristaux de magnétite relativement élevé (Figure III-18). Comme dans le système rhyolite-hématite-H₂O, nous n'avons pas pu mesurer directement cet angle en raison de la taille des cristaux et/ou de déséquilibres texturaux (dans la série ATHO ; Figure IV-20). Cependant nous avons réalisé une estimation de cet angle en comparant les degrés de sursaturation requis pour la nucléation hétérogène, $\Delta P_{\text{N-hét}}$, avec ceux requis pour la nucléation homogène, $\Delta P_{\text{N-hom}}$, dans un système et des conditions similaires (cf. équations III.13 et III.14).

Avant de calculer les angles de raccordement des bulles sur les cristaux de magnétite, on doit s'interroger sur la signification de la différence de degrés de sursaturation en eau requis pour la nucléation des bulles dans les séries GDMgt (les 2 séries réalisées avec l'obsidienne Güney Dag) et ATHO. L'interprétation la plus directe consiste à mettre cette différence sur le compte de légères variations de l'une ou plusieurs des tensions interfaciales en jeu : σ_{LG} , σ_{SL} ou σ_{SG} . Par exemple, si l'on considère une valeur de σ_{LG} constante et égale à 0.096 N.m^{-1} , une variation de la différence $\sigma_{SG} - \sigma_{SL}$ de -0.090 N.m^{-1} pour les séries GDMgt à -0.075 N.m^{-1} pour la série ATHO se traduira par une diminution de l'angle de raccordement des bulles sur les cristaux de magnétite de 159° à 141° (équation III.15) et par une augmentation de ΔP_N de 15 MPa à 35 MPa (équations III.13-14). Cependant, une autre interprétation possible mérite notre attention. Si l'on compare les Figures IV-10 et IV-20, on constate qu'à l'échelle microscopique les conditions de la nucléation ont pu être significativement différentes dans les séries ATHO et Güney Dag : (i) nucléation des bulles sur des cristaux isolés de relativement grande taille et avec des faces bien formées pour la série ATHO ; versus (ii) nucléation sur des cristaux de taille souvent inframicroscopique, avec des formes mal définies, et regroupés en agrégats pour les séries GDMgt. Or on sait que, par rapport au cas d'une surface plane, la nucléation peut être facilitée dans le cas d'une surface "rugueuse", présentant des gradins ou des dépressions (Hurwitz et Navon, 1994 ; Debenedetti, 1996). Il est donc envisageable que les valeurs extrêmement faibles de ΔP_N enregistrées dans les séries GDMgt soient liées à la forme et à l'origine particulières des magnétites dans les verres de départ (agrégats de microcristaux de magnétite formés par déstabilisation des biotites de l'obsidienne). Dans ces conditions, la valeur $\Delta P_N = 35 \pm 5 \text{ MPa}$ mesurée dans la série ATHO semble plus appropriée aux systèmes naturels dans lesquels les magnétites se présentent sous la forme de microphénocristaux automorphes.

Pour la composition Güney Dag saturée en eau à 200 MPa-800°C (6.0-6.1 % pds H₂O), la tension de surface σ_{LG} est estimée à $\approx 0.096 (\pm 0.007) \text{ N.m}^{-1}$, ce qui correspond à des valeurs de $\Delta P_{N\text{-hom}}$ comprises entre 148 et 183 MPa (Cf. section III.3.2.1). A 200 MPa, le modèle de Tamic et al. (2001) prévoit une variation presque infime de la solubilité de l'eau entre 775°C et 800°C : -0.03 % pds. Par conséquent, je considère que la valeur de σ_{LG} estimée pour $T = 800^\circ\text{C}$ s'applique aussi à 775°C , c'est-à-dire la température des expériences sur la magnétite réalisées avec la composition Güney Dag. Pour la valeur de $\Delta P_{N\text{-hét}}$, j'ai considéré les deux cas de figure suivants : (i) $\Delta P_{N\text{-hét}} = 15 \text{ MPa}$; et (ii) $\Delta P_{N\text{-hét}} = 35 \text{ MPa}$, ce qui revient à admettre que les pressions de nucléation dans les séries GDMgt ont été artificiellement

augmentées par la petite taille et/ou la forme irrégulière des microcristaux de magnétite dans les verres de départ, et que la valeur de $\Delta P_{N-hét}$ mesurée dans la série ATHO est plus représentative des conditions naturelles. Avec $\Delta P_{N-hét} = 15$ MPa et ΔP_{N-hom} dans la gamme 148-183 MPa, le facteur de mouillage ϕ varie entre 0.010 et 0.007 (équation III.13) et l'angle de raccordement est égal à $153 \pm 1^\circ$ (équation III.14). Si l'on pose $\Delta P_{N-hét} = 35$ MPa, on obtient un angle de raccordement de $138 \pm 2^\circ$. Dans les deux cas, ces calculs confirment le caractère très mouillant des bulles d'eau par rapport à la titano-magnétite. Un angle de raccordement $> 90^\circ$ signifie que la tension superficielle solide-gaz, σ_{SG} , est inférieure à la tension superficielle solide-liquide, σ_{SL} . L'équation III.15 montre que, dans le cas présent, la différence $\sigma_{SG} - \sigma_{SL}$ est égale à $-0.085 \pm 0.001 \text{ N.m}^{-1}$ ou $-0.071 \pm 0.002 \text{ N.m}^{-1}$, pour $\Delta P_{N-hét}$ égal à 15 ou 35 MPa, respectivement.

Je n'ai pas pu réaliser le même exercice pour la série ATHO. En effet, s'agissant du premier groupe d'expériences avec l'obsidienne ATHO, je ne disposais pas des informations nécessaires (à savoir, la pression de nucléation dans le cas de la nucléation homogène) pour calculer la tension de surface σ_{LG} .

IV.4.2) EFFET DU TAUX DE DECOMPRESSION SUR LA PRESSION DE NUCLEATION

Si l'on considère que la nucléation est détectable à partir d'une densité numérique de bulles de 1 mm^{-3} et que la tension de surface effective du système est égale à 0.019 N.m^{-1} , la théorie classique prévoit des pressions de nucléation de 185 et 187 MPa pour les séries GDMgt décomprimées à 1000 et 27.8 kPa/s, respectivement (Figure IV-25). Ce résultat confirme le fait que la vitesse d'ascension du magma a un effet très limité sur la pression de nucléation des bulles, en bon accord avec les données expérimentales : la pression de nucléation dans la série à 27.8 kPa/s ($P_N \approx 190$ MPa) est à peine supérieure à celle dans la série à 1000 kPa/s ($P_N \approx 185$ MPa). La très faible dépendance de P_N par rapport au taux de décompression est un comportement général indépendant de la valeur de σ_{eff} . Ce type de comportement a en effet déjà été mis en évidence dans les cas de la nucléation homogène (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004) et de la nucléation hétérogène dans le système rhyolite-hématite-H₂O.

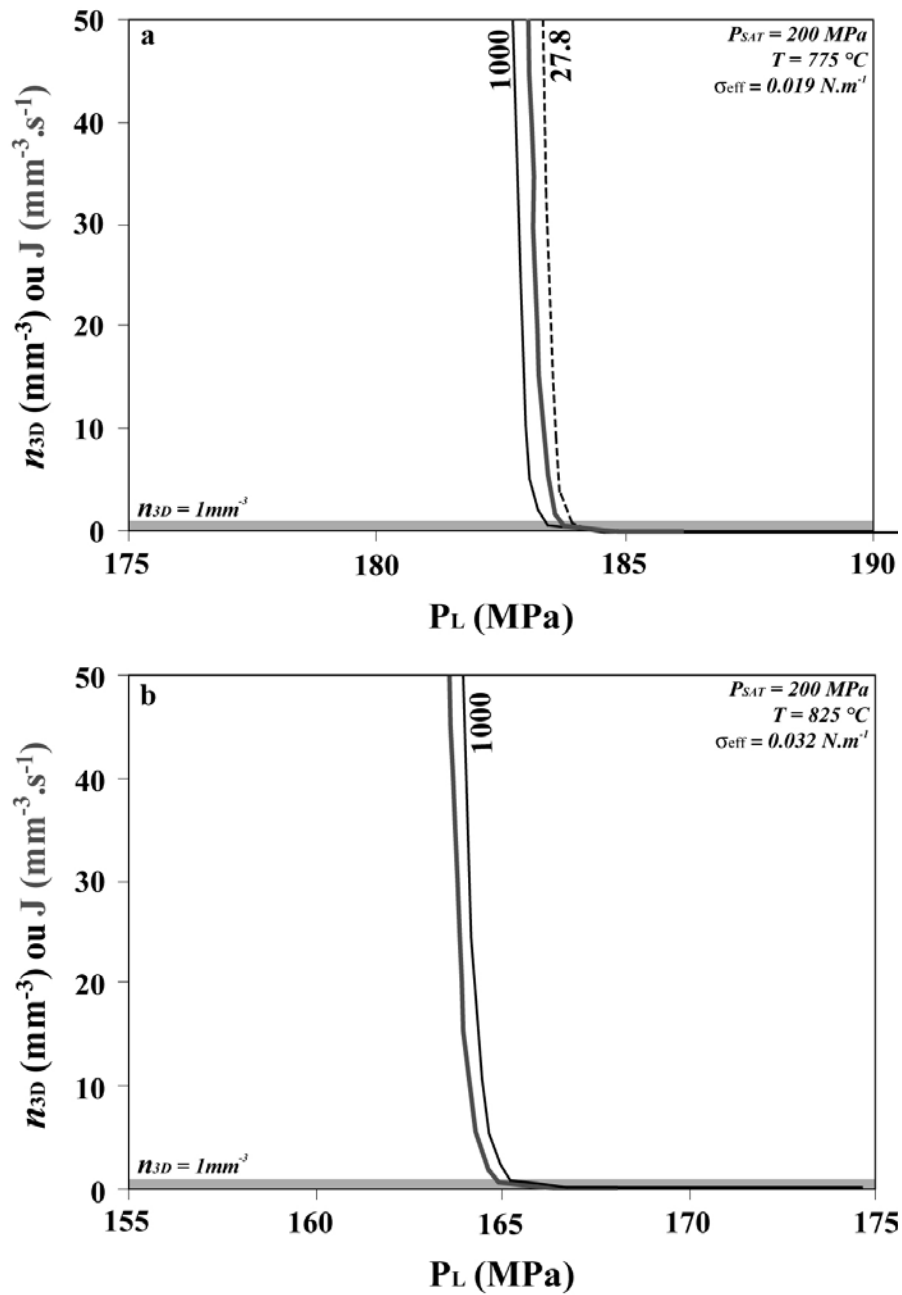


Figure IV-25 : Taux de nucléation J (traits gras) et densités numériques de bulles n_{3D} (traits fins, 1000 kPa/s ; tiretés, 27.8 kPa/s) en fonction de la pression. La droite à $n_{3D} = 1 \text{ mm}^{-3}$ marque la densité numérique de bulles moyenne à partir de laquelle la nucléation est détectable dans les charges expérimentales. a) Expériences avec l'obsidienne Güney Dag ($\sigma_{\text{eff}} = 0.019 \text{ N/m}$). b) Expériences avec l'obsidienne ATHO ($\sigma_{\text{eff}} = 0.032 \text{ N/m}$). Les calculs ont été faits en utilisant la théorie classique de la nucléation (voir chapitre III) et les listes de paramètres du Tableau IV-4.

IV.4.3) DENSITE NUMERIQUE DE BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-MAGNETITE-H₂O

IV.4.3.1) Récapitulatif des principaux résultats expérimentaux

Quatre principaux groupes de résultats concernant les densités numériques de bulles ressortent des différentes séries de décompression réalisées dans le système rhyolite-magnétite-H₂O :

- (1) n_{3D} montre une évolution conforme aux résultats décrits dans le cas de la nucléation homogène (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004) et dans le système rhyolite-hématite-H₂O : après une phase de nucléation très active et de courte durée, on observe une transition vers un régime stationnaire avec une densité numérique de bulles quasi constante, n_{STAT} .
- (2) L'analyse quantitative des textures indique que n_{STAT} est fortement dépendante du taux de décompression : plus ce dernier est élevé (en valeur absolue), plus la densité de bulles est forte. Pour la composition Güney Dag, la densité numérique de bulles augmente de 270 mm⁻³ pour 27.8 kPa/s à 13400 mm⁻³ pour 1000 kPa/s ; dans la série ATHO, la valeur stationnaire de n_{3D} à 1000 kPa/s est égale à 2800 mm⁻³.
- (3) Dans la série ATHO, on observe un deuxième événement de nucléation à basse pression. Cet événement se manifeste par : (i) l'apparition d'une seconde population de bulles, de petites tailles, dans l'échantillon trempé à $P_L = 40.2$ MPa ; et (ii) par une augmentation importante de n_{3D} , de ≈ 2800 mm⁻³ à $P_L \geq 80$ MPa à 9200 mm⁻³ à 40.2 MPa.
- (4) On observe un découplage très net entre les densités numériques de bulles et les densités numériques de cristaux : dans la série ATHO par exemple, on compte 2800 bulles par mm³ (en régime stationnaire) contre 190000 magnétites par mm³. Ce n'est donc pas le nombre de cristaux qui contrôle le nombre de bulles en contexte de nucléation hétérogène.

La signification de ces observations est discutée en détail dans les sections qui suivent.

IV.4.3.2) Comparaison entre densités numériques de bulles expérimentales et théoriques

La théorie classique de la nucléation ne permet pas d'expliquer l'arrêt rapide de la nucléation et le comportement quasi stationnaire de la densité numérique de bulles. Les observations résumées ci-dessus et discutées plus en détail dans la section IV.4.3.3 montrent par ailleurs que les nombres de bulles dans les expériences ne sont pas contrôlés par les densités numériques de cristaux. Comme dans le cas de la nucléation hétérogène dans le système rhyolite-hématite-H₂O, j'ai donc cherché à savoir si les n_{3D} mesurées dans le système rhyolite-magnétite-H₂O étaient en bon accord avec les prévisions du modèle de Toramaru (1995, 2006). Dans ce modèle, n_{3D} atteint rapidement une valeur stationnaire, n_{STAT} , conditionnée par la compétition entre deux processus distincts : la nucléation et la croissance diffusive des bulles. Les trois principaux paramètres contrôlant la valeur de n_{STAT} sont la tension de surface, la diffusivité de l'eau et le taux de décompression (équation III.16). En principe, le modèle s'applique au cas de nucléation homogène mais il semble aussi reproduire convenablement les expériences de nucléation hétérogène à condition de remplacer la tension de surface σ_{LG} dans l'équation III.16 par la tension de surface effective σ_{eff} (cf. chapitre III et Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004).

J'ai appliqué l'équation III.16 en utilisant les paramètres du Tableau IV.4 (dans cette équation, la concentration en eau de départ, C_0 , est exprimée en nombre de molécules d'eau par m³ de liquide : $C_0 = 4.47 \cdot 10^{27}$ dans les séries GDMgt et ATHO). En particulier, j'ai posé $\sigma_{eff} = 0.019 \text{ N.m}^{-1}$ pour les séries GDMgt et $\sigma_{eff} = 0.032 \text{ N.m}^{-1}$ pour la série ATHO. Les densités numériques stationnaires calculées sont comparées aux densités observées dans la Figure IV-26 et le Tableau IV-5. Pour la composition Güney Dag, les valeurs de n_{STAT} calculées sont égales à 6460 mm^{-3} et $1.39 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-3}$ pour les séries de décompression à 27.8 et 1000 kPa/s, respectivement. Pour la composition ATHO, on calcule $n_{STAT} \approx 1.99 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$ pour un taux de décompression de 1000 kPa/s.

On constate que les densités calculées sont systématiquement supérieures d'un facteur 10 à 100 aux densités mesurées (Tableau IV-5). Dans la série ATHO par exemple, on a mesuré une densité de bulles relativement faible compte tenu du taux de décompression élevé (2800 mm^{-3} ; Figure IV-19) alors que le modèle de Toramaru prévoit une valeur de presque $200000 \text{ bulles/mm}^3$. Malgré cette surestimation des densités numériques de bulles, le modèle reproduit convenablement l'effet majeur du taux de décompression sur n_{STAT} observé dans la composition Güney Dag (Figure IV-26a). La signification du désaccord quantitatif entre le

modèle de Toramaru et les expériences de nucléation hétérogène dans le système rhyolite-magnétite-H₂O sera discutée plus loin.

$ dP/dt $	n_{STAT} (mm ⁻³), Güney Dag		n_{STAT} (mm ⁻³), ATHO	
	Observée	Calculée	Observée	Calculée
27.8 kPa/s	270	6460	-	-
1000 kPa/s	13400	1,39·10 ⁶	2800	1,99·10 ⁵

Tableau IV-5 : Tableau récapitulatif des densités numériques de bulles observées et calculées dans le cas de la nucléation hétérogène dans le système rhyolite-magnétite-H₂O. Pour le calcul, on a utilisé l'équation III.16 avec les valeurs des paramètres appropriées aux deux compositions étudiées (Güney Dag et ATHO) ; pour la tension de surface, on a pris 0.019 N.m⁻¹ pour Güney Dag et 0.032 N.m⁻¹ pour ATHO (c'est-à-dire, les tensions de surface effectives calculées dans la section IV.4.1.2).

IV.4.3.3) Densité numérique de bulles contre densité de cristaux

Afin de caractériser l'effet de la densité numérique des cristaux de magnétite dans le liquide sur la nucléation des bulles, j'ai fait le choix de travailler sur 2 compositions rhyolitiques différentes. Les verres de départ de composition Güney Dag présentent une densité numérique "efficace" de cristaux de magnétite relativement faible : $n_{\text{XL}} \approx 300 \text{ mm}^{-3}$. Je rappelle que la densité efficace est la densité numérique de cristaux suffisamment distants les uns des autres pour agir comme des sites de nucléation indépendants. Les verres de départ ATHO sont plus riches en fer (Tableau II-1) et se distinguent par une multitude de petits cristaux de magnétite distribués de manière uniforme : $n_{\text{XL}} \approx 1,86 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$ (Figure IV-6). Fortuitement, il apparaît que les trois séries d'expériences réalisées avec ces deux compositions illustrent trois cas de figures très différents en ce qui concerne la relation entre le nombre de cristaux, n_{XL} , et le nombre de bulles en régime stationnaire, n_{STAT} : (i) $n_{\text{XL}} \gg n_{\text{STAT}}$ pour la série ATHO ; (ii) $n_{\text{XL}} \approx n_{\text{STAT}}$ pour la série GDMgt à 27.8 kPa/s ; et (iii) $n_{\text{XL}} \ll n_{\text{STAT}}$ pour la série GDMgt à 1000 kPa/s.

(1) Série ATHO : $n_{\text{XL}} \gg n_{\text{STAT}}$. Dans la série ATHO, il y a un découplage indiscutable entre le nombre de bulles et le nombre de cristaux (Figure IV-19) : la densité numérique de bulles en régime stationnaire (2800 mm⁻³) est inférieure d'environ deux ordres de grandeur à n_{XL} .

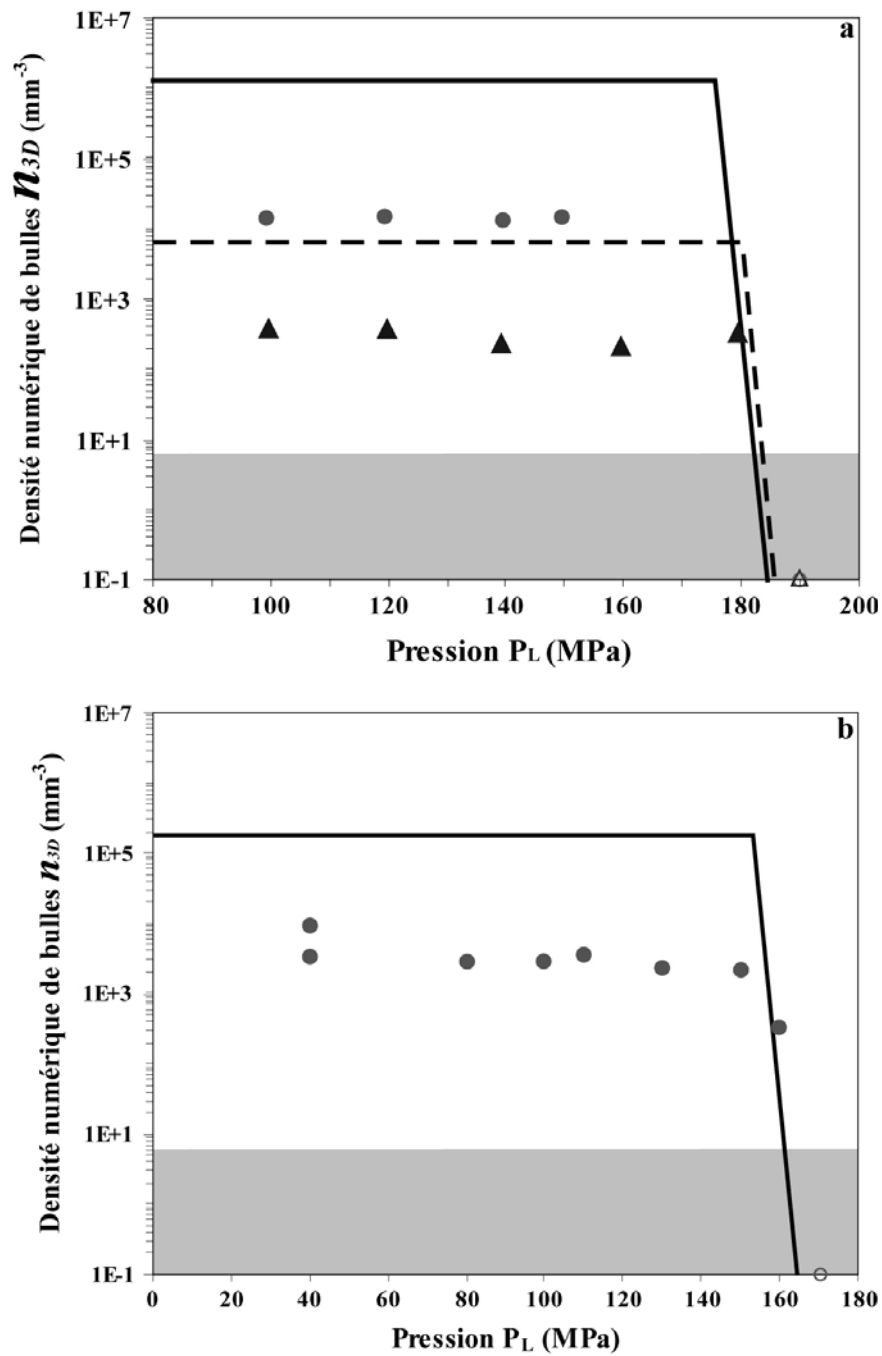


Figure IV-26. Densités numériques de bulles en fonction de la pression dans le système rhyolite-magnétite-H₂O : (a) obsidienne Güney Dag ; (b) obsidienne ATHO. Les observations expérimentales (cercles : 1000 kPa/s ; triangles : 27.8 kPa/s ; symbole vides : absence de nucléation) sont comparées aux prévisions théoriques (traits épais, continus pour 1000 kPa/s et tiretés pour 27.8 kPa/s). Les courbes théoriques sont composées de deux segments : (i) le segment à forte pente à droite correspond à l'événement de nucléation tel qu'il est prévu par la théorie classique de nucléation ; et (ii) le segment horizontal correspond au régime stationnaire en n_{3D} calculé avec l'équation III.16 (Toramaru, 2006). Nous considérons que, du fait du volume de nos échantillons, la nucléation n'est pas détectable en dessous de $n_{3D} = 1 \text{ mm}^{-3}$ (zone grisée).

Qualitativement, le système semble donc fonctionner conformément au modèle de Toramaru (1995, 2006), même s'il n'y a pas un bon accord quantitatif entre les densités numériques de bulles théoriques et expérimentales. La cinétique de dégazage est le résultat de la compétition entre trois principaux processus : (i) la décompression qui tend à augmenter le degré de sursaturation en eau dans le liquide ; (ii) la croissance diffusive des bulles qui a l'effet inverse ; et (iii) la nucléation des bulles qui a pour effet de réduire la distance moyenne entre les bulles et donc la distance caractéristique de diffusion des molécules d'eau. Au cours de la décompression, le nombre de bulles augmente d'abord rapidement, ce qui se traduit par une diminution de la distance que doivent parcourir les molécules d'eau pour "nourrir" les bulles. Lorsque cette distance est assez courte, la diffusion vers les bulles en cours de croissance est suffisamment efficace pour maintenir le degré de sursaturation en eau dans le liquide en dessous de la valeur requise pour la nucléation des bulles, d'où l'arrêt de la nucléation. Dans le cas de la série ATHO, on constate que la nucléation s'arrête alors que seulement 1-2 % de la totalité des sites de nucléation disponibles ont été utilisés. Là encore, j'insiste sur le fait que l'arrêt de la nucléation ne signifie pas que la teneur en eau dans le liquide a partout atteint la valeur d'équilibre : elle est simplement partout $\leq 0.5-0.6$ % pds, la valeur requise pour la nucléation des bulles dans la série ATHO.

(2) Série GDMgt à 1000 kPa/s : $n_{XL} \ll n_{STAT}$. Dans cette série, on observe d'abord une phase transitoire avec nucléation hétérogène des bulles, à $P_L \approx 185$ MPa. Cependant, compte tenu du taux de décompression élevé, le nombre maximum de bulles qui peuvent être formées par nucléation hétérogène, $\approx 300 \text{ mm}^{-3}$, n'est pas suffisant pour empêcher une augmentation importante du degré de sursaturation en eau dans le liquide loin des bulles. Au cours de la décompression, on voit donc la nucléation gagner progressivement l'ensemble de l'échantillon jusqu'à produire à $P_L \leq 150$ MPa une distribution uniforme des bulles avec une densité numérique stationnaire de 13400 mm^{-3} . Malheureusement, nous n'avons pas pu identifier avec certitude le mécanisme de nucléation à l'origine de cette très forte densité numérique de bulles : nucléation homogène, comme le suggère l'absence de microcristaux de magnétite au contact de la très grande majorité des bulles, versus nucléation hétérogène, plus en accord avec les très faibles degrés de sursaturation impliqués (30-40 MPa). On envisage, à titre d'hypothèse de travail, que l'élimination de la phase de fusion à haute température ($T = 1000^\circ\text{C}$) dans la préparation des verres de départ a permis la persistance dans le bain magmatique d'amorces cristallines ou d'autres formes d'hétérogénéités à l'échelle

microscopique : on aurait donc une forme de nucléation hétérogène mais sans substrats visibles macroscopiquement.

(3) Série GDMgt à 27.8 kPa/s : $n_{XL} \approx n_{STAT}$. Dans cette série, la densité numérique de bulles atteint une valeur stationnaire égale à 270 mm^{-3} dès $P_L = 179.6 \text{ MPa}$. On s'est appuyé sur cette valeur pour estimer la densité numérique de cristaux dans les verres de départ des séries GDMgt : $n_{XL} \approx 300 \text{ mm}^{-3}$ (Cf. section IV.1.1.3). Dans l'échantillon trempé à 140 MPa, la sursaturation moyenne en eau loin des bulles (ΔC_{H_2O}), 0.5 % pds, est supérieure à la valeur critique requise pour la nucléation hétérogène : 0.15 % pds. Les zones les plus sursaturées en eau doivent être dépourvues de cristaux de magnétite, ce qui expliquerait l'absence de nucléation malgré des valeurs de $\Delta C_{H_2O} > 0.15 \text{ % pds}$. On peut donc conclure que dans cette série, et dans celle-ci seulement, la densité numérique de bulles est contrôlée par la densité numérique de cristaux. Compte tenu du taux de décompression relativement lent, les degrés de sursaturation qui sont atteints loin des bulles restent modestes et ne sont pas suffisants pour activer un mécanisme autre que la nucléation hétérogène sur les cristaux de magnétite : c'est une différence fondamentale avec la série à 1000 kPa/s.

IV.4.3.4) Un second événement de nucléation

Dans la série ATHO, un deuxième événement de nucléation hétérogène se produit entre 80 et 40 MPa et se manifeste par l'apparition d'une seconde population de bulles, de petites tailles (Figure IV-21), et par une augmentation d'un facteur 3 de la densité numérique de bulles. Un deuxième événement de nucléation est aussi observé à basse pression dans les simulations numériques de Massol et Koyaguchi (2004). La nucléation des bulles étant contrôlée principalement par la tension de surface, la diffusivité de l'eau et la vitesse d'ascension du magma, une variation importante de l'un de ces paramètres peut provoquer le déclenchement d'une nouvelle phase de nucléation. Les causes de cette variation peuvent être multiples : apparition d'une nouvelle phase minérale, comme la magnétite, en relation avec le dégazage et/ou le refroidissement du magma ; diminution de la diffusivité suite à la baisse de la teneur en eau dans le liquide ; accélération du magma à faible profondeur ; etc.

Dans le cas des simulations de Massol et Koyaguchi (2004), c'est l'accélération du magma dans la zone de fragmentation qui est à l'origine de la seconde phase de nucléation. Dans le cas de la série ATHO, le taux de décompression est constant et il n'y a pas de raison de penser que la tension de surface change significativement entre 80 et 40 MPa (puisque les

deux événements de nucléation successifs sont du même type : nucléation hétérogène sur des cristaux de magnétite). On conclut donc que c'est une baisse de la diffusivité de l'eau due à la diminution importante de la teneur en eau moyenne dans le liquide rhyolitique qui est à l'origine de la reprise de la nucléation. En réduisant la distance caractéristique de diffusion de l'eau de ≈ 35 à $24 \mu\text{m}$ (Cf. section IV.3.2.4), l'augmentation d'un facteur 3 de la densité numérique de bulles permet de compenser la diminution de la diffusivité.

IV.4.4) ARGUMENTS POUR UN DEGAZAGE PROCHE DE L'EQUILIBRE

Les faibles valeurs de ΔP requis pour la nucléation hétérogène dans le système rhyolite-magnétite-eau signifient que les premières bulles se forment dans des conditions de faibles sursaturations en eau, $\Delta C_{\text{H}_2\text{O}}$. Dans la série ATHO, la nucléation se déclenche lorsque le degré de sursaturation en eau du liquide atteint 0.5-0.6 % pds ($\Delta P_N = 35 \pm 5 \text{ MPa}$). Les mesures de n_{3D} dans cette série suggèrent que $\Delta C_{\text{H}_2\text{O}}$ reste inférieur à 0.5-0.6 % pds entre 150 et 80 MPa (régime stationnaire), puis qu'il se met à augmenter quelque part entre 80 et 40 MPa, d'où la reprise de la nucléation. Le degré de sursaturation en eau requis pour la nucléation dans la série GDMgt à 27.8 kPa/s est encore plus faible : $\Delta C_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.15 \text{ % pds}$ ($\Delta P = 10 \text{ MPa}$). Dans cette série, la valeur de $\Delta C_{\text{H}_2\text{O}}$ mesurée à $P_L \approx 140 \text{ MPa}$ est égale à 0.5 % pds. On peut donc dire que, dans ces deux séries, le dégazage se fait dans des conditions proches de l'équilibre.

CHAPITRE V :

NUCLEATION HOMOGENE DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H₂O-CO₂

Bien que majoritaire, l'eau n'est pas le seul composant volatil en solution dans les magmas : elle est constamment associée à de nombreux autres volatils comme le dioxyde de carbone (le second en terme d'abondance), les composés à base de chlore ou de soufre. Dans la plupart des études expérimentales menées sur la nucléation des bulles dans les magmas, le seul volatil présent était l'eau. A l'image des comportements très variables observés dans le cas de la nucléation hétérogène en fonction des espèces cristallines présentes dans le magma, nous pouvons supposer que la cinétique de nucléation des bulles peut être très sensible à la nature et à l'abondance des composés volatils autre que l'eau. Leurs effets sont assez mal connus ; en particulier les études mentionnant les effets du CO₂ dans un liquide rhyolitique sont rares (Mangan et Sisson, 2000 ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002). D'après Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002), le degré de sursaturation requis pour la nucléation ainsi que la densité numérique de bulles augmenteraient avec la teneur en CO₂.

Les résultats de cette étude étaient cependant préliminaires et souffraient de deux limites : (i) compte tenu du protocole de synthèse des verres de départ en piston-cylindre, les teneurs en CO₂ de ces verres n'étaient pas contrôlées de manière stricte ; et (ii) la nucléation des bulles dans ces expériences a pu être affectée par la présence d'azote en solution dans les verres rhyolitiques, en plus de H₂O et CO₂. Nous avons donc décidé de réaliser une nouvelle étude spécialement consacrée à la problématique de la nucléation homogène des bulles dans le système rhyolite-H₂O-CO₂.

V.1) PREPARATION ET CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART

V.1.1) PROTOCOLE DE SATURATION EN VOLATILS DES VERRES DE DEPART

L'étude de la nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ nécessite la synthèse de verres hydratés dont les teneurs en H₂O et CO₂ sont parfaitement connues et reproductibles. Dans le but de faciliter la comparaison de nos résultats avec ceux précédemment acquis et notamment ceux sur le système rhyolite-H₂O de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004), nous avons choisi de travailler avec le même matériel de départ (l'obsidienne rhyolitique calco-alkaline de Güney Dag ; voir chapitre II), et dans les mêmes conditions expérimentales, soit une pression de 250 MPa et une température de 800°C. Pour préparer les verres de départ, j'ai chargé les cylindres d'obsidienne dans les capsules de platine contenant des quantités très précises d'eau tri-distillée et d'acide oxalique (C₂O₄H₂, 2H₂O), ce dernier se décomposant en H₂O, CO₂ et H₂ à $\approx 200^\circ\text{C}$.

Les modèles de la solubilité d'un mélange H₂O-CO₂ dans un liquide rhyolitique permettent de calculer les teneurs en H₂O et CO₂ du liquide en fonction de la pression, de la température et de la fraction molaire de l'eau dans la phase vapeur, $X_{H_2O}^v$ (Papale, 1999 ; Tamic et al, 2001). En utilisant l'équation établie par Tamic et al. (2001), pour une fraction molaire en eau de 0.7, une pression de 250 MPa et une température de 800°C, les teneurs en H₂O et CO₂ dans le liquide sont estimées respectivement à 5.3 % pds et 630 ppm (Figure V-1). J'ai choisi de travailler dans des conditions qui me permettent, de me démarquer, de manière notable des expériences de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) par des teneurs très élevées en CO₂. J'ai écrit un programme pour calculer les masses d'eau et d'acide oxalique qui doivent être chargées dans la capsule en fonction de la masse du verre, de telle sorte qu'à l'équilibre la fraction massique de gaz en excès soit constante d'une expérience à l'autre et égale à 0.10, et que la fraction molaire de l'eau dans le gaz soit égale à 0.7. Le programme prend en compte les teneurs initiales en eau (1.39 % pds) et en CO₂ (200 ppm) de l'obsidienne de départ. Compte tenu des masses des cylindres de verres (≈ 60 mg), les masses d'eau et d'acide oxalique sont de ≈ 5.0 mg et de ≈ 4.6 mg, respectivement.

Pour cette étude, comme pour celle menée dans le système rhyolite-hématite-H₂O, la saturation des verres de départ s'est faite en deux étapes, avec une première étape en ACI à 1000°C, et une deuxième étape en ACE à 800°C :

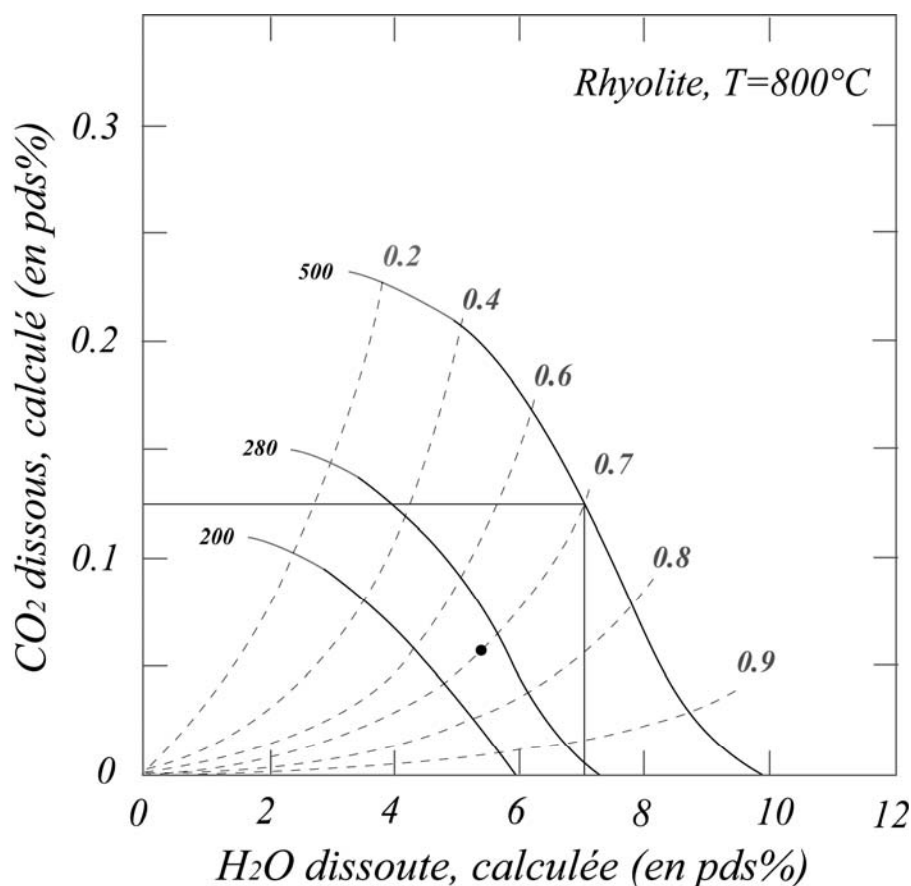


Figure V-1 : Teneurs en eau totale et dioxyde de carbone dissous dans un liquide rhyolitique à 800°C en fonction de la pression (traits pleins : 200, 280 et 500 MPa) et de la fraction molaire de l'eau dans la phase vapeur $X_{H_2O}^v$ (tiretés). Par exemple pour une pression de 500 MPa et $X_{H_2O}^v = 0.7$, le liquide contient 7 % pds H₂O et 1250 ppm CO₂. Pour nos séries d'expériences, on a retenu $P = 250$ MPa et $X_{H_2O}^v = 0.7$ (cercle plein), soit des teneurs en H₂O et CO₂ dans le verre de 5.3 % pds et 630 ppm, respectivement. Diagramme modifié à partir de Papale (1999) et Tamic et al. (2001).

(1) *Etape 1.* Les cylindres d'obsidienne ont été chargés dans des capsules en platine de diamètre externe 3 mm, contenant des masses très précises d'eau tri-distillée et d'acide oxalique. Pendant la soudure, les capsules sont presque totalement immergées dans l'eau pour éviter la vaporisation de l'eau tri-distillée et/ou la décomposition de l'acide oxalique. Ces capsules ont été chargées par groupes de huit dans le four de l'ACI et traitées à 250 MPa et 1000°C pendant 72 heures. Au cours de cette première phase, on n'utilise pas de capsules externes pour contrôler la fugacité en oxygène, ce qui permet de doubler le nombre de verres pouvant être introduits dans le four. La diffusivité du dioxyde de carbone est relativement faible par rapport à celle de l'eau : $D_{CO_2} = 1.8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une obsidienne contenant 5 %

pds H₂O à 1000°C (Watson, 1991) soit près de 2.5 fois moins que D_{H_2O} . De plus la diffusivité du dioxyde de carbone diminue avec la température et la teneur en eau dans le liquide, ce qui fait qu'elle est encore plus faible en début d'expérience (Fogel and Rutherford, 1990 ; Blank et al., 1991 ; Watson et al., 1994). Par conséquent, la durée d'expérience a été fixée à 72 heures afin que l'échantillon soit parfaitement saturé et homogène en volatils. Les verres extraits pour contrôle après cette étape ne présentent aucune phase cristalline et sont parfaitement translucides. Leur coloration un peu rosée signale une légère oxydation du verre. En plus d'une présaturation en H₂O et CO₂ du verre, l'étape à 1000°C permet d'assurer la « digestion » de tous les microlites et la disparition de toutes les hétérogénéités de l'obsidienne de départ.

(2) *Etape 2.* Après l'étape en ACI, les capsules sont disposées par deux dans une capsule externe en or, avec 350-400 mg de tampon Ni-NiO (avec 66 % pds de Ni) et 90-100 mg H₂O. Les capsules doubles sont chargées dans un ACE et traitées à 250 MPa et 800°C pendant 72 heures. L'analyse visuelle du tampon à la loupe binoculaire et en diffraction de rayons X montre qu'une petite quantité de Ni est encore présente en fin d'expérience en plus de NiO et H₂O, ce qui confirme que la fugacité en oxygène est bien contrôlée durant toute la durée des expériences. La durée de vie relativement longue du tampon indique que la fugacité intrinsèque des autoclaves en PER 5 est proche de l'équilibre Ni-NiO. Au cours des expériences réalisées pour construire le diagramme de phases de l'obsidienne Güney Dag (cf. Figure III-1), j'ai constaté que les tampons Ni-NiO contenaient encore 10 % pds Ni après 7 jours à 800 °C-250 MPa et ≈ 5 % pds Ni après 9 jours à 750 °C-250 MPa.

V.1.2) PROBLEME LIE A LA COMPOSITION DE L'ACIDE OXALIQUE

L'acide oxalique est livré sous la forme d'une poudre très fine avec une composition nominale C₂O₄H₂, 2H₂O. Cependant, un contrôle des teneurs effectives en eau et dioxyde de carbone par décomposition de l'acide à haute température montre une forte propension à l'hydratation, ce qui pose problème pour la détermination de la masse réelle d'eau introduite dans la capsule, et donc pour la précision sur la fraction molaire de H₂O et CO₂. La détermination du rapport massique H₂O/CO₂ est effectuée par introduction d'une masse connue d'acide dans une grande capsule en platine. L'assemblage est soudé, puis placé à l'étuve à 300°C pendant quelques minutes, ce qui provoque la décomposition de l'acide oxalique et un gonflement très important de la capsule (on a pris soin d'utiliser une capsule de volume très supérieur au volume d'acide oxalique dihydrate pour éviter son éclatement).

Celle-ci est ensuite pesée précisément ($\approx 1/100$ mg de précision), avant d'être refroidie dans un bain d'azote liquide de façon à geler l'eau et le dioxyde de carbone. Elle est pesée après perçage pour déduire la masse de CO₂ (en quelques secondes le réchauffement permet la vaporisation du CO₂). Enfin elle est une nouvelle fois placée à l'étuve puis pesée, la nouvelle perte de masse définissant la quantité de H₂O. La manipulation est répétée plusieurs fois pour contrôler la reproductibilité des mesures.

Cette technique a permis de montrer que la teneur en eau initiale de l'acide oxalique était supérieure à la valeur nominale. J'ai donc mis au point un protocole de « déshydratation » et de conservation sous vide de l'acide oxalique dihydrate. Pour éliminer l'eau en excès, l'acide est placé à 80 °C jusqu'à ce que sa masse devienne stationnaire, ce qui prend environ 80 heures : après ce traitement, les teneurs en H₂O et CO₂ correspondent, à l'erreur de mesure près, aux valeurs théoriques attendues. L'acide oxalique dihydrate desséché est ensuite conservé sous vide en atmosphère déshydratée (des pesées sur un échantillon de référence ont montré que dans ces conditions de stockage, l'acide oxalique dihydrate ne se réhydratait pas, au moins sur des périodes de l'ordre d'un semestre).

V.1.3) CARACTERISATION DES VERRES DE DEPART

Après la saturation finale en ACE, les verres sont extraits des capsules de platine avec facilité. La légère teinte rosée observée à la fin de la première étape en ACI a disparu. Les verres sont translucides, incolores et dépourvus de tout cristal. Les parois des cylindres montrent des cratères qui correspondent à des ménisques de gaz situés à l'interface entre la rhyolite et la capsule. La présence de ces ménisques implique que la distance caractéristique de la diffusion des volatils dans ces expériences est bien le rayon du cylindre, pas la longueur ou la demi-longueur.

Les cylindres de verre ont été coupés en deux parties : la plus petite sert de témoin pour la caractérisation du verre ; la plus grande est chargée dans une capsule en platine pour être soumise à une expérience de décompression. J'ai choisi de ne pas charger une phase fluide en plus du verre dans les capsules de décompression. Comme je l'ai montré précédemment (§ III.2.1), les problèmes liés à la perte de volatils pendant les phases de chauffe et de rééquilibration des expériences de décompression sont cantonnés à la périphérie des cylindres de verre (≤ 200 μm), et n'affectent pas le cœur des échantillons. Cette observation est encore plus vraie dans le cas du CO₂ qui diffuse plus lentement que l'eau.

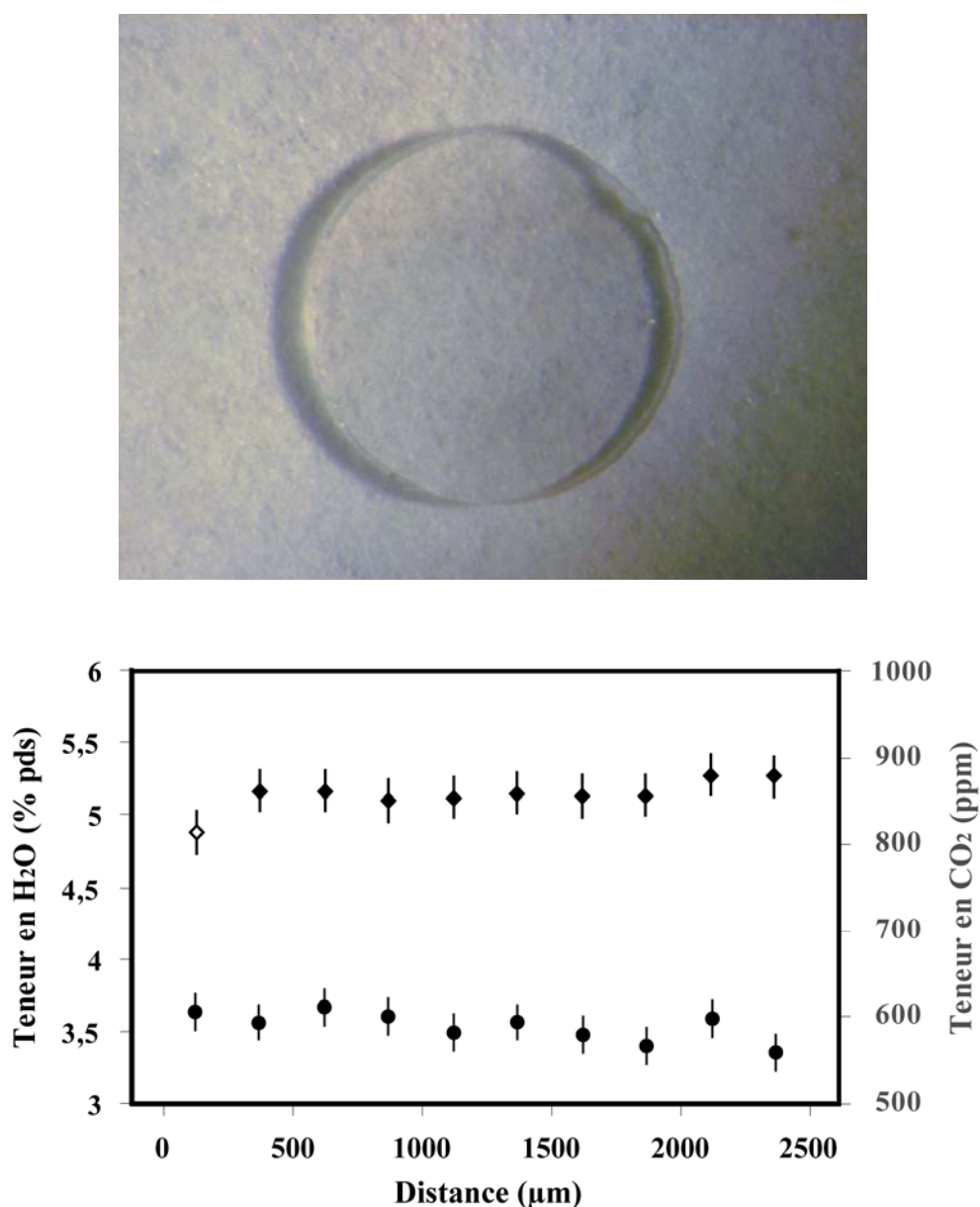


Figure V-2 : Photographie macroscopique du verre de départ NGD#33 et profils transversaux des teneurs en eau (losanges) et dioxyde de carbone (cercles) mesurées dans cet échantillon par spectrométrie FTIR. La plus faible teneur en eau dans le point le plus à gauche (losange vide) est interprétée comme un artefact analytique lié à la proximité de la bordure de l'échantillon.

Une estimation des quantités de volatils en solution dans les verres de départ a été effectuée lors de l'ouverture des capsules en mesurant les masses d'eau et de CO₂ libres à la fin des expériences (le protocole est similaire à celui utilisé pour mesurer la composition de l'acide oxalique). Cependant, compte tenu des faibles masses de CO₂ en jeu, cette méthode est imprécise et conduit systématiquement à une surestimation d'un facteur 2 ou 3 de la quantité

de CO₂ en solution. En revanche, les teneurs totales en volatils (H₂O + CO₂) calculées sont bien conformes aux prévisions des modèles de Papale (1999) et Tamic et al. (2001). Les concentrations en H₂O et CO₂ mesurées par spectrométrie FTIR sont en bon accord avec les valeurs théoriques (5.3 % pds et \approx 630 ppm, respectivement) : les teneurs moyennes en volatils se situent entre 5.1 et 5.2 % pds pour l'eau et entre 590 et 600 ppm pour le CO₂ (Tableau V-1). Les profils de concentrations réalisés sur les verres de départ NGD#33 et #34 montrent la bonne homogénéité de ceux-ci (Figure V-2).

V.2) EXPERIENCES DE DECOMPRESSION

V.2.1) DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS

Dix expériences de décompression ont été réalisées avec les verres de départ co-saturés en H₂O et CO₂ à 250 MPa - 800°C : 5 à 1000 kPa/s, 3 à 167 kPa/s et 2 à 27.8 kPa/s (Tableau V-1). Pour les taux à 167 et 27.8 kPa/s, les décompressions sont divisées en deux étapes avec une décompression à 1000 kPa/s, de la pression de saturation ($P_{SAT} = 250$ MPa) à 160 MPa ; puis à 167 ou 27.8 kPa/s jusqu'à la pression de trempe (voir section II.4.1 et III.2.1). Quel que soit le taux de décompression, tous les échantillons décomprimés en dessous de \approx 130 MPa présentent des textures de nucléation jamais observées auparavant, ni dans mes propres expériences, ni dans celles de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (à notre connaissance, ce type de texture n'a jamais été décrit dans la littérature) : en section transversale, les échantillons montrent trois zones de nucléation concentriques (une colonne centrale, une couronne médiane et une couronne externe), séparées par deux couronnes vitreuses totalement dépourvues de bulles dans la très grande majorité des échantillons ou présentant une faible densité de bulles (Figures V-3 et V-5). Si l'on observe les échantillons par transparence avec la loupe binoculaire ou le microscope optique, on peut se faire une idée de la structure 3D des échantillons. On constate ainsi que les zones vésiculées se referment en profondeur, c'est à dire, aux extrémités des cylindres de verre. En 3D, les zones vésiculées apparaissent donc comme des ellipsoïdes allongés parallèlement à l'axe du cylindre de verre et emboîtés les uns dans les autres à la manière de poupées gigognes.

Dans les paragraphes suivants, je vais m'attacher à décrire précisément et illustrer les textures observées dans chacun des échantillons expérimentaux, afin de mettre en évidence les évolutions, les similitudes et les différences entre les charges. Cette description servira de base pour l'étude quantitative des textures et l'interprétation des résultats.

V.2.1.1) série de décompression à 1000 kPa/s

Dans la série de décompression à 1000 kPa/s, cinq expériences ont été décomprimées à partir d'une pression initiale de 250 MPa jusqu'à des pressions de trempe comprises entre 149 et 50.2 MPa. L'échantillon NGD#30 trempé à 149 MPa ne présente pas de nucléation malgré une pression de sursaturation en volatils d'environ 100 MPa. L'échantillon NGD#31 ($P_L = 129.3$ MPa) a franchi la pression de nucléation et affiche déjà la texture décrite précédemment, à savoir une colonne vésiculée de 100 à 150 μm de diamètre située au centre de la charge, une première couronne de bulles de 100 à 150 μm d'épaisseur à ≈ 500 μm du centre et enfin une couronne externe plus épaisse (≈ 360 μm) au niveau de la bordure de l'échantillon (Figures V-3a et V-4a). Dans cet échantillon, chaque zone vésiculée est séparée par une zone vitreuse dépourvue de bulle.

Cette structure concentrique est également observée avec la baisse de pression dans l'échantillon NGD#33 ($P_L = 119.3$ MPa ; Figures V-3b et V-4b) avec des zones nucléées plus importantes en terme de volume : le diamètre de la colonne centrale atteint ≈ 200 μm , la couronne intermédiaire se situe toujours à une distance d'environ 500 μm du centre de la charge mais son épaisseur est de 150 à 200 μm et la couronne externe est épaisse de 500 μm . Les couronnes de verre séparant ces zones vésiculées sont moins développées que dans l'échantillon trempé à 129.3 MPa. Le verre situé entre les couronnes externe et médiane est dépourvu de bulle ; celui séparant la colonne centrale de la couronne médiane présente une faible vésiculation qui se distingue par une très faible densité de bulles.

L'échantillon NGD#34 ($P_L = 100$ MPa, Figures V-3c et V-4c) montre lui aussi trois zones vésiculées séparées, avec une colonne centrale épaisse de ≈ 220 μm , une couronne médiane située à environ 450 μm du centre et épaisse de 150 μm et une couronne externe médiane épaisse de ≈ 540 μm . Dans cet échantillon, les couronnes de verre entre les zones vésiculées sont totalement dépourvues de bulles.

Dans la série à 1000 kPa/s, l'échantillon trempé à beaucoup plus basse pression (NGD#32 ; $P_L = 50.2$ MPa) est entièrement vésiculé et les zones initialement dépourvues de bulle ont disparu (Figures V-3d et V-4d). Il est cependant possible de retrouver en partie la structure en trois zones de vésiculation observée à plus haute pression. En effet, dans une coupe transversale, on observe une succession de zones dont les densités et les tailles de bulles sont très différentes. La bordure externe est facilement identifiable et présente une épaisseur de 550 à 600 μm . Elle est suivie vers l'intérieur par une zone moins densément

vésiculée qui correspond très certainement à la couronne vitreuse séparant les zones vésiculées externes et médianes dans tous les autres échantillons de la série. En revanche il n'est pas possible de discriminer la colonne de bulles centrale de la couronne intermédiaire, celles-ci ayant des densités numériques de bulles équivalentes et des tailles de bulles assez similaires.

V.2.1.2) série de décompression à 167 kPa/s

Les trois expériences réalisées dans la série de décompression à 167 kPa/s ont été trempées sous la pression de nucléation, avec des valeurs de P_L comprises entre 130 et 70 MPa. L'échantillon NGD#44 ($P_L = 130$ MPa) présente trois zones vésiculées de façon concentrique, séparées par du verre dépourvu de bulles : une colonne centrale épaisse de 220 μm ; une couronne médiane située à 300-350 μm du centre avec une épaisseur moyenne de 120 μm , et une couronne externe qui est épaisse de 350 μm (Figure V-5a et V-6a). Comme dans la série à 1000 kPa/s, les zones vésiculées se développent aux dépens des zones initialement dépourvues de bulles avec la baisse de pression.

En effet, l'échantillon NGD#41 ($P_L = 100$ MPa) est vésiculé presque dans la totalité et montre deux zones de vésiculation principales (Figure V-5b et V-6b) : (i) une zone périphérique avec une très forte densité numérique de petites bulles, correspondant à la couronne externe ; et (ii) un cœur de 1.4 mm de diamètre qui résulte de la "fusion" de la couronne médiane et de la colonne centrale de bulles (les textures ne sont pas suffisamment contrastées pour distinguer ces deux unités). Les zones (i) et (ii) sont séparées par une couronne à l'intérieur de laquelle on peut distinguer trois sous-zones : une zone interne et une zone externe vitreuse, et une zone intermédiaire caractérisée par une faible densité numérique de bulles relativement grosses (cette zonation est bien visible sur la Figure V-5b).

Le dernier échantillon de la série à 167 kPa/s (NGD#40 ; $P_L = 70$ MPa) se différencie très fortement des autres expériences, ce qui implique un comportement particulier du verre au cours de la décompression. On retrouve bien la structure particulière en trois zones vésiculées, mais les paramètres texturaux de chaque zone ne sont pas compatibles avec ceux mesurés dans les deux expériences précédentes (Figure V-5c et V-6c) : en effet, la colonne centrale se réduit à une suite de grosses bulles empilées les unes sur les autres dans l'axe de l'échantillon ; de plus, la couronne médiane se caractérise par un diamètre élevé (1400 μm), une très faible épaisseur (≈ 120 μm) et les bulles de grande taille. Seule la couronne externe

montre une texture en accord avec celles observées dans les expériences trempées à 130 et 100 MPa, à savoir une population dense de petites bulles. Globalement, l'échantillon NGD#40 ($P_L = 70$ MPa) apparaît bien moins vésiculé que l'échantillon NGD#41 ($P_L = 100$ MPa).

V.2.1.3) série de décompression à 27.8 kPa/s

Dans la série de décompression à 27.8 kPa/s et en dépit d'un taux de décompression environ 36 fois inférieur à la série la plus rapide, nous retrouvons les textures mises en évidence dans tous les échantillons vésiculés de cette étude. En particulier, l'échantillon NGD#42 trempé à 100 MPa montre trois zones de vésiculation bien distinctes (Figure V-7b et V-8b) : un cœur de ≈ 400 μm de diamètre ; une couronne médiane située à 450 μm du centre, épaisse de 150 μm et contenant des bulles de très grande taille ; et une couronne externe épaisse de 460 μm . Ces trois zones vésiculées sont séparées par deux couronnes vitreuses presque totalement dépourvues de bulles. L'échantillon NGD#43 trempé à 130 MPa obéit globalement à ce schéma sauf qu'il y a quasiment continuité entre les zones de vésiculation externe et médiane (c'est à dire, que ces deux zones ne sont pas séparées par une couronne vitreuse nettement individualisée ; Figure V-7a et V-8a). On peut cependant délimiter la couronne externe et la couronne médiane sans trop de difficulté parce qu'elles se caractérisent par des tailles moyennes de bulles très différentes.

V.2.2) PRESSION DE NUCLEATION

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les échantillons trempés à une pression ≤ 130 MPa possèdent une structure de vésiculation concentrique. Cette structure apparaît dès les premiers stades de la nucléation : s'il existe un décalage de pression entre l'apparition des différentes zones vésiculées, il est très faible et il n'a pas été détecté expérimentalement. Par conséquent, dans la discussion qui suit, je considère que la pression de nucléation est la même dans les trois zones de vésiculation.

Dans la série à 1000 kPa/s, les échantillons trempés à $P_L \leq 129.3$ MPa présentent un cœur vésiculé alors que l'échantillon trempé à 149 MPa a un cœur dépourvu de bulles. Compte tenu de la petite taille des bulles dans l'échantillon NGD#31 ($P_L = 129.3$ MPa ; $D_{3D} \approx 3.8$ μm) et par extrapolation des résultats expérimentaux, la pression de nucléation est estimée à environ 135 MPa. Pour un taux de décompression de 1000 kPa/s, la nucléation des bulles

dans la composition Güney Dag saturée en eau et CO₂, à 250 MPa – 800 °C et $X_{H_2O}^v = 0.7$ (5.2 % pds H₂O ; 590 ppm CO₂), nécessite donc une pression de sursaturation d'environ 115 MPa. Les échantillons décomprimés à 167 et 27.8 kPa/s, bien que moins nombreux, indiquent une pression de nucléation légèrement supérieure à 130 MPa comme à 1000 kPa/s, ce qui tend à confirmer que P_N est quasi indépendante du taux de décompression.

La pression de sursaturation requise pour la nucléation homogène des bulles dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ est inférieure à celle mesurée dans le système rhyolite-H₂O saturé dans les mêmes conditions P-T : $\Delta P_N \approx 150$ MPa (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). Il semble donc que l'addition de CO₂ dans le magma abaisse légèrement la pression de sursaturation requise pour la formation des bulles dans le magma. La valeur de ΔP_N reste cependant relativement élevée même en présence de CO₂.

V.2.3) ETUDE QUANTITATIVE DES DIFFERENTS PARAMETRES TEXTURAUX

La plupart des échantillons comportent trois zones vésiculées distinctes. Pour l'analyse quantitative, ces trois zones ont d'abord été délimitées, puis analysées individuellement. Le plus souvent, la délimitation de la colonne centrale et des couronnes médiane et externe ne pose pas de problème, car ces trois zones sont nettement séparées par une couche vitreuse contenant pas ou peu de bulles. Dans certains cas, la distinction entre les trois zones vésiculées est plus délicate, en particulier à basse pression lorsque la nucléation gagne l'ensemble du verre (Figure V-3d). Ainsi, il n'a pas été possible de séparer la colonne centrale de la couronne intermédiaire dans les échantillons NGD#32 (1000 kPa/s, $P_L = 50.2$ MPa) et NGD#41 (167 kPa/s, $P_L = 100$ MPa). J'ai donc choisi de concentrer mon étude des variations texturales sur les valeurs mesurées dans la colonne centrale et dans la couronne externe des échantillons, plus particulièrement ceux trempés à $P_L \geq 100$ MPa.

Les paramètres texturaux sont reportés, zone par zone, dans le Tableau V-1. A l'intérieur d'une zone vésiculée donnée, la distribution de tailles des bulles est unimodale avec une dispersion d'autant plus faible que le taux de décompression est élevé. Par contre, on note que, pour un même échantillon, les paramètres texturaux - en particulier, la densité numérique et la taille moyenne des bulles - peuvent varier de manière très importante d'une zone à l'autre. Ces variations à l'intérieur d'un même échantillon sont plus marquées à basse pression.

Expérience no.	H ₂ O ^a (wt%)	CO ₂ ^a (ppm)	-dP/dt (kPa/s)	P _{finale} (MPa)	D _{3D} ^b (μm)			V ^c (%)		
					centrale	médiane	externe	centrale	médiane	externe
NGD#30	n.d.	-	1028	149	0	0	0	0	0	0
NGD#31	5,5	-	1040	129,3	3,8	4,4	3,6	3,6	4,1	3,8
NGD#33	5,17 (0,11)	590 (17)	1009	119,3	6,3	6,7	4,1	5,5	4,0	3,5
NGD#34	5,18 (0,10)	600 (15)	970	100	7,1	9,0	4,3	6,0	8,1	4,3
NGD#32 ^f	5,5	-	997	50,2	15,9	n.d.	8,6	17,3	n.d.	8,7
NGD#44	5,2	-	167	130	5,6	6,6	2,9	5,2	6,0	3,0
NGD#41 ^f	5,2	-	167	100	13,4	n.d.	3,5	14,0	n.d.	3,5
NGD#40 ^g	6,2	-	167	70	n.d.	27,7	10,0	70,0	24,1	10,2
NGD#43	n.d.	-	27,8	130	8,6	20,5	6,9	8,2	20,2	6,4
NGD#42	5,6	-	27,8	100	6,3	43,5	4,1	7,6	43,1	4,1

Expérience no.	n _{2D} ^d (mm ²)			n _{3D} ^e (mm ³)		
	centrale	médiane	externe	centrale	médiane	externe
NGD#30	0	0	0	0	0	0
NGD#31	1,56E-03	3,36E-04	1,48E-03	6,02E+05	1,09E+05	4,80E+05
NGD#33	1,00E-03	7,21E-04	1,78E-03	2,11E+05	1,39E+05	5,67E+05
NGD#34	5,28E-04	8,31E-04	2,40E-03	1,25E+05	1,36E+05	6,94E+05
NGD#32 ^f	9,81E-04	n.d.	6,54E-03	7,15E+04	n.d.	8,32E+05
NGD#44	9,80E-04	4,40E-04	1,80E-03	2,48E+05	9,00E+04	7,74E+05
NGD#41 ^f	4,70E-04	n.d.	4,00E-03	4,31E+04	n.d.	1,53E+06
NGD#40 ^g	n.d.	3,60E-04	1,40E-03	n.d.	1,77E+04	1,70E+05
NGD#43	1,26E-03	1,72E-04	1,57E-03	2,11E+05	9,74E+03	3,13E+05
NGD#42	1,68E-03	2,88E-05	3,08E-03	3,58E+05	8,29E+02	1,04E+06

Tableau V-1 : Tableau récapitulatif des expériences de décompression réalisées dans le système rhyolite-H₂O-CO₂. Le taux de décompression et la pression de trompe sont reportés dans les colonnes 4 et 5. Les principaux paramètres texturaux (D_{3D}, D_{3D}, V, n_{2D}, n_{3D}) sont définis dans le paragraphe II.5.4 ; pour chaque paramètre, on donne la valeur mesurée dans la colonne centrale de bulles et les valeurs mesurées dans les couronnes médiane et externe. Tous les verres de départ ont été présaturés en eau à P_{H₂O} = 250 MPa et T = 800°C en ACE. La durée de l'étape à 800°C est de 72 heures pour tous les verres de départ.

^a Les teneurs en H₂O et CO₂ dans les verres de départ NGD#33 et #34 ont été mesurées par spectrométrie FTIR : les valeurs moyennes sont reportées dans le tableau, ainsi que les écarts-types entre parenthèses. Pour les autres échantillons, la teneur en eau dans le verre de départ a été calculée à partir de : (i) la masse d'eau chargée dans la capsule de départ ; (ii) la masse d'eau en excès à la fin de l'expérience ; (iii) la masse du cylindre d'obsidienne et sa teneur en eau initiale (1,4 % pds).

^b Diamètres 2D et 3D moyens (voir la section II.5.4 pour le mode de calcul).

^c Vésicularité (en % volumique).

^d Densité numérique de bulles par unité de surface de verre.

^e Densité numérique de bulles par unité de volume de verre.

^f Pour les échantillons NGD#32 et #41, on n'a pas pu différencier la couronne de vésiculation médiane de la zone centrale ; les paramètres texturaux mesurés sur l'ensemble de ces deux zones sont répertoriés dans les colonnes intitulées "centrale".

^g Dans l'échantillon NGD#40, la colonne centrale est composée d'un empilement de bulles posées les unes sur les autres ; il n'a donc pas été possible de calculer les valeurs significatives de V, n_{2D} et n_{3D} (Figure V-6c).

n.d. = non déterminé

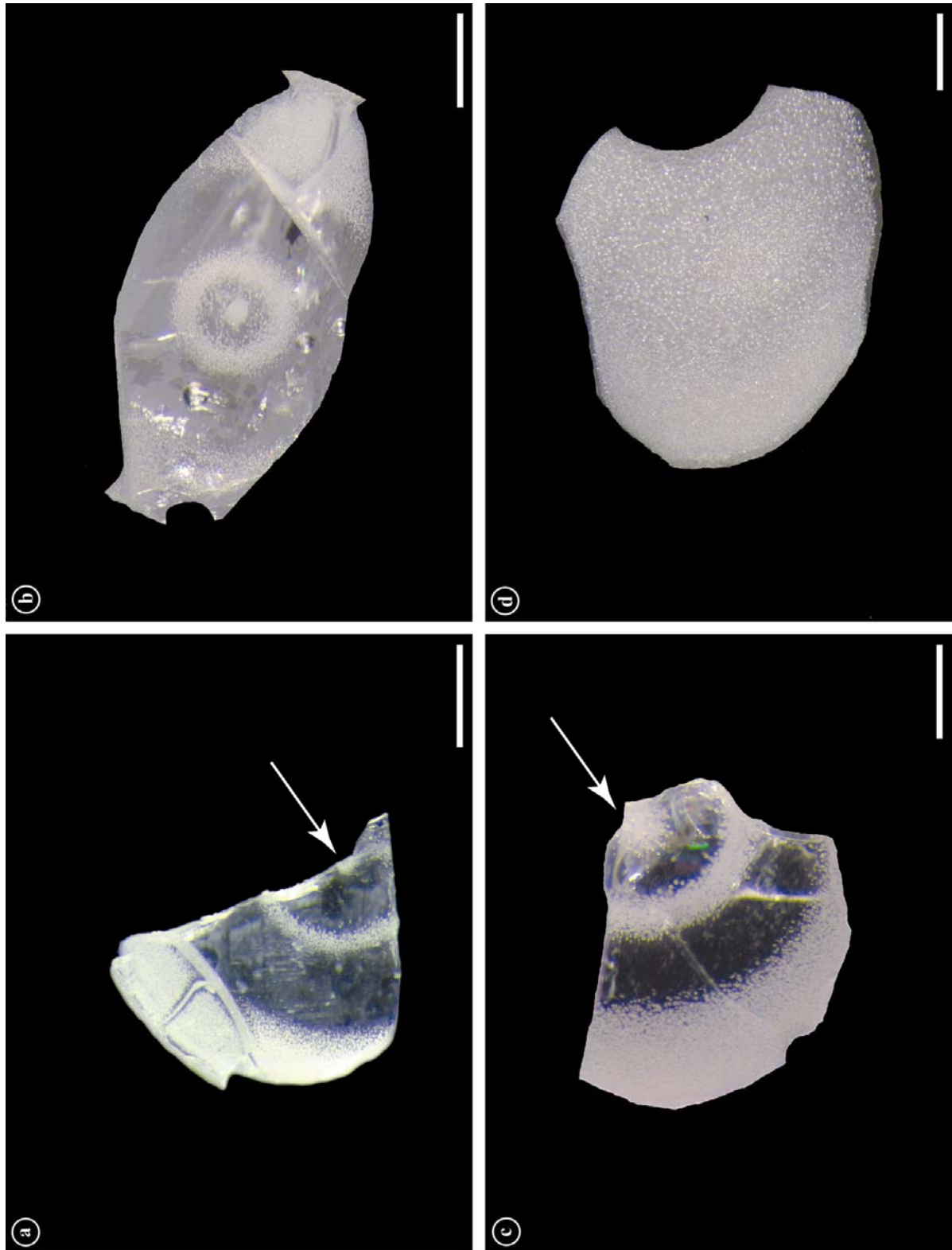


Figure V-3 : Microphotographies prises en lumière naturelle de sections transversales des charges expérimentales de la série à 1000 kPa/s. (a) NGD#31 ($P_L = 129.3$ MPa), (b) NGD#33 ($P_L = 119.3$ MPa), (c) NGD#34 ($P_L = 100$ MPa) et (d) NGD#32 ($P_L = 50.2$ MPa) après décompression. Les flèches dans les photos (a) et (c) pointent vers la colonne centrale de bulles. La barre d'échelle correspond à 500 μm .

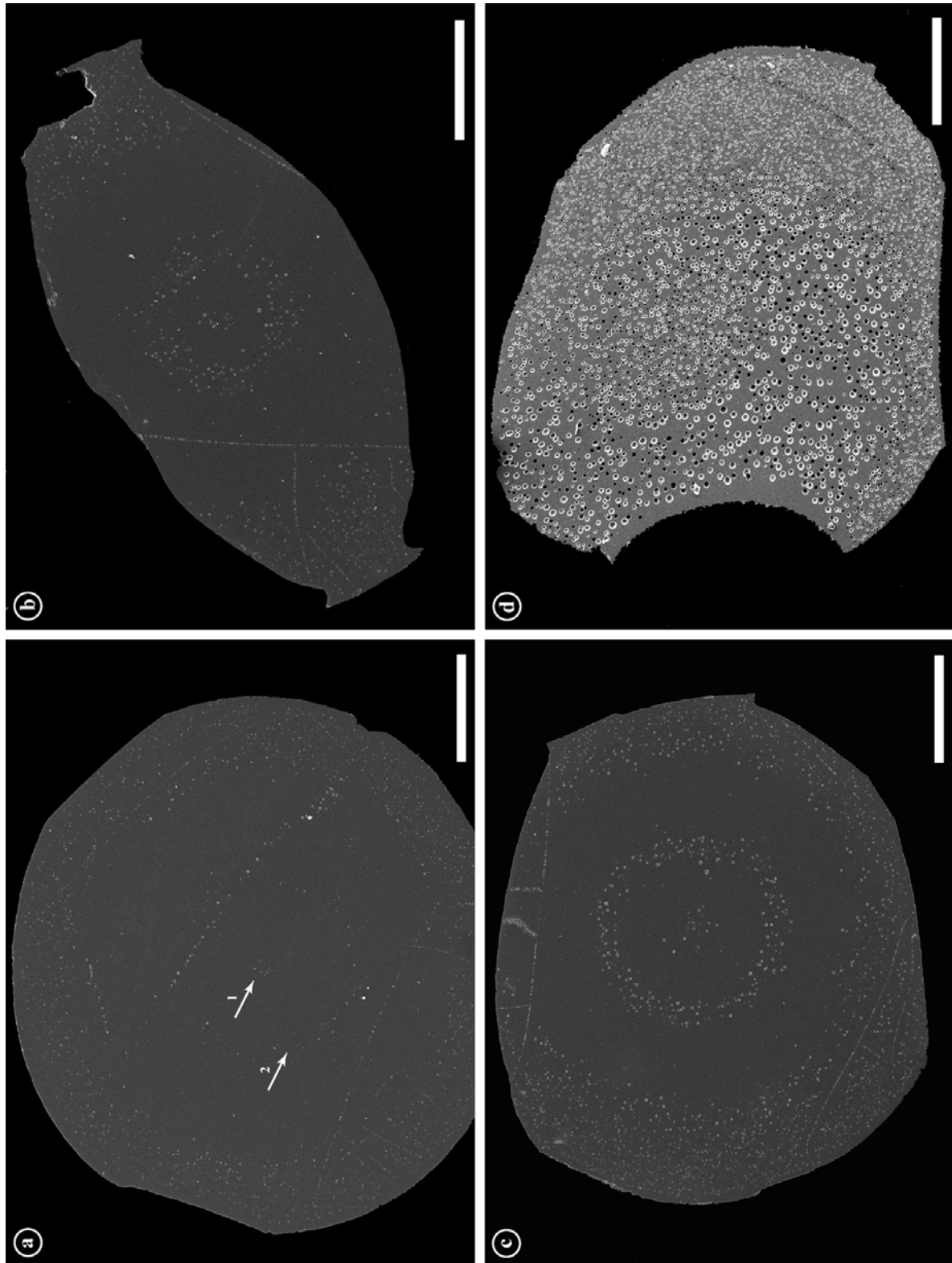


Figure V-4 : Microphotographies prises au MEB en électrons secondaires des charges expérimentales de la série à 1000 kPa/s. (a) NGD#31 ($P_L = 129.3$ MPa), (b) NGD#33 ($P_L = 119.3$ MPa), (c) NGD#34 ($P_L = 100$ MPa) et (d) NGD#32 ($P_L = 50.2$ MPa) après décompression. Les flèches 1 et 2 dans la photo (a) pointent vers la colonne centrale de bulles et la couronne médiane, respectivement. La barre d'échelle correspond à 500 μm .

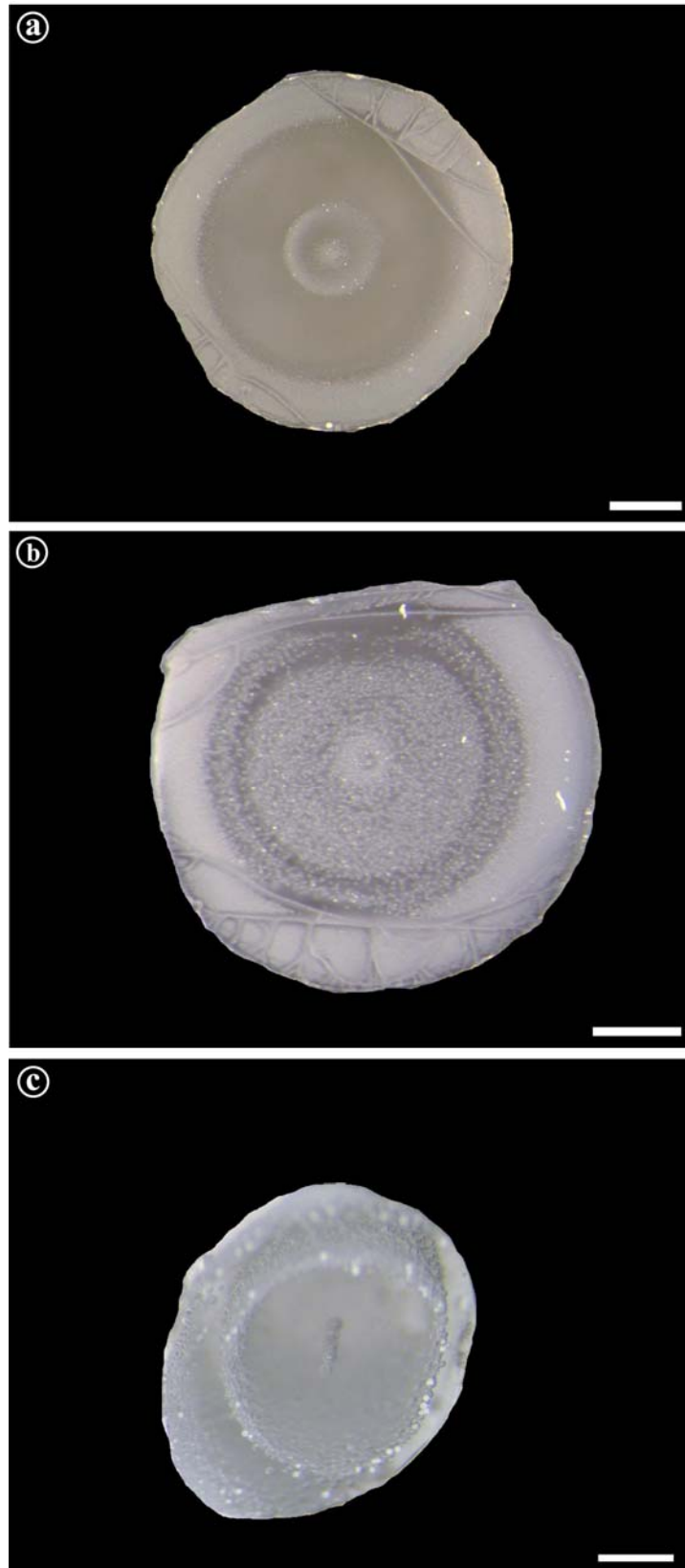


Figure V-5 : Microphotographies prises en lumière naturelle des charges expérimentales de la série à 167 kPa/s. (a) NGD#44 ($P_L = 130$ MPa), (b) NGD#41 ($P_L = 100$ MPa) et (c) NGD#40 ($P_L = 70$ MPa) après décompression. Ces sections transversales mettent en évidence la vésiculation en anneaux concentriques. La barre d'échelle correspond à 500 μ m.

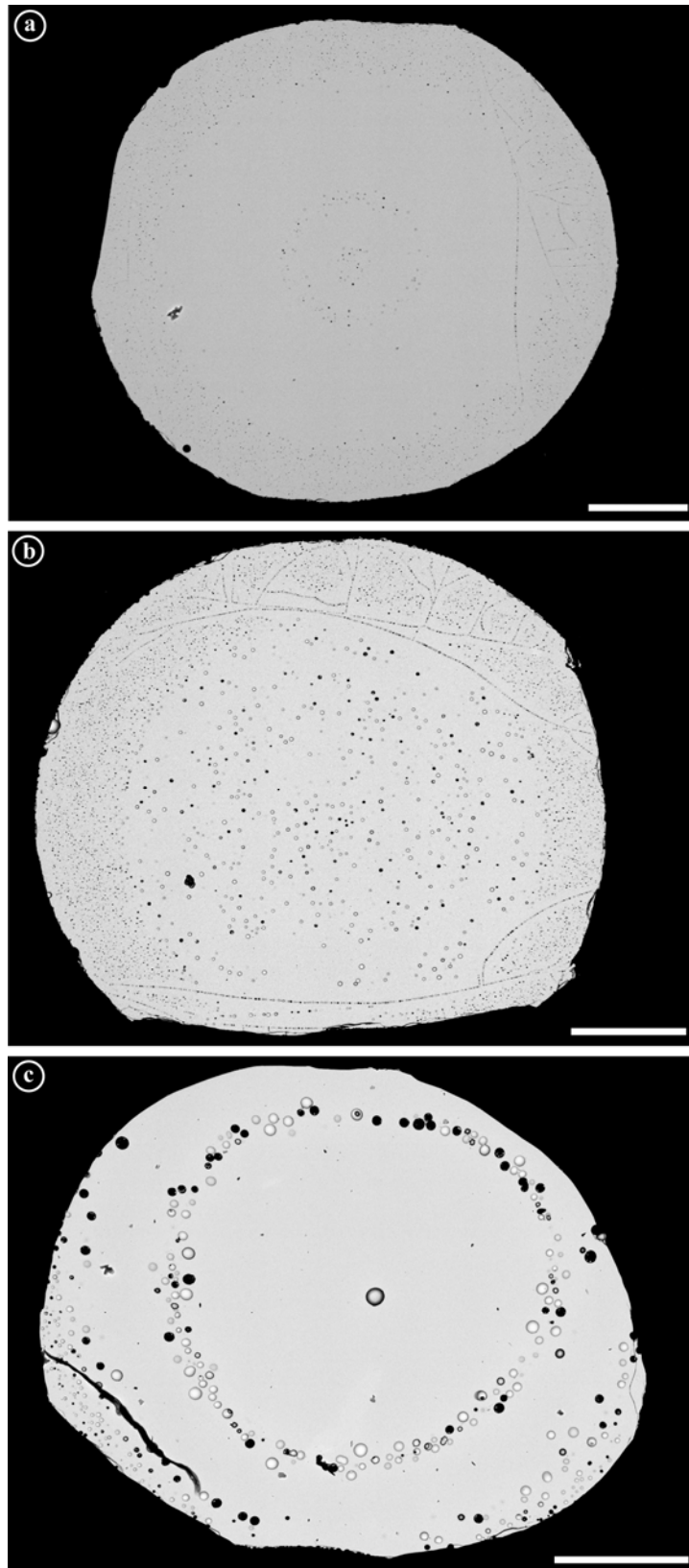


Figure V-6 : Microphotographies prises au MEB en électrons rétrodiffusés des charges expérimentales de la série à 167 kPa/s. (a) NGD#44 ($P_L = 130$ MPa), (b) NGD#41 ($P_L = 100$ MPa) et (c) NGD#40 ($P_L = 70$ MPa). La barre d'échelle correspond à 500 μ m.

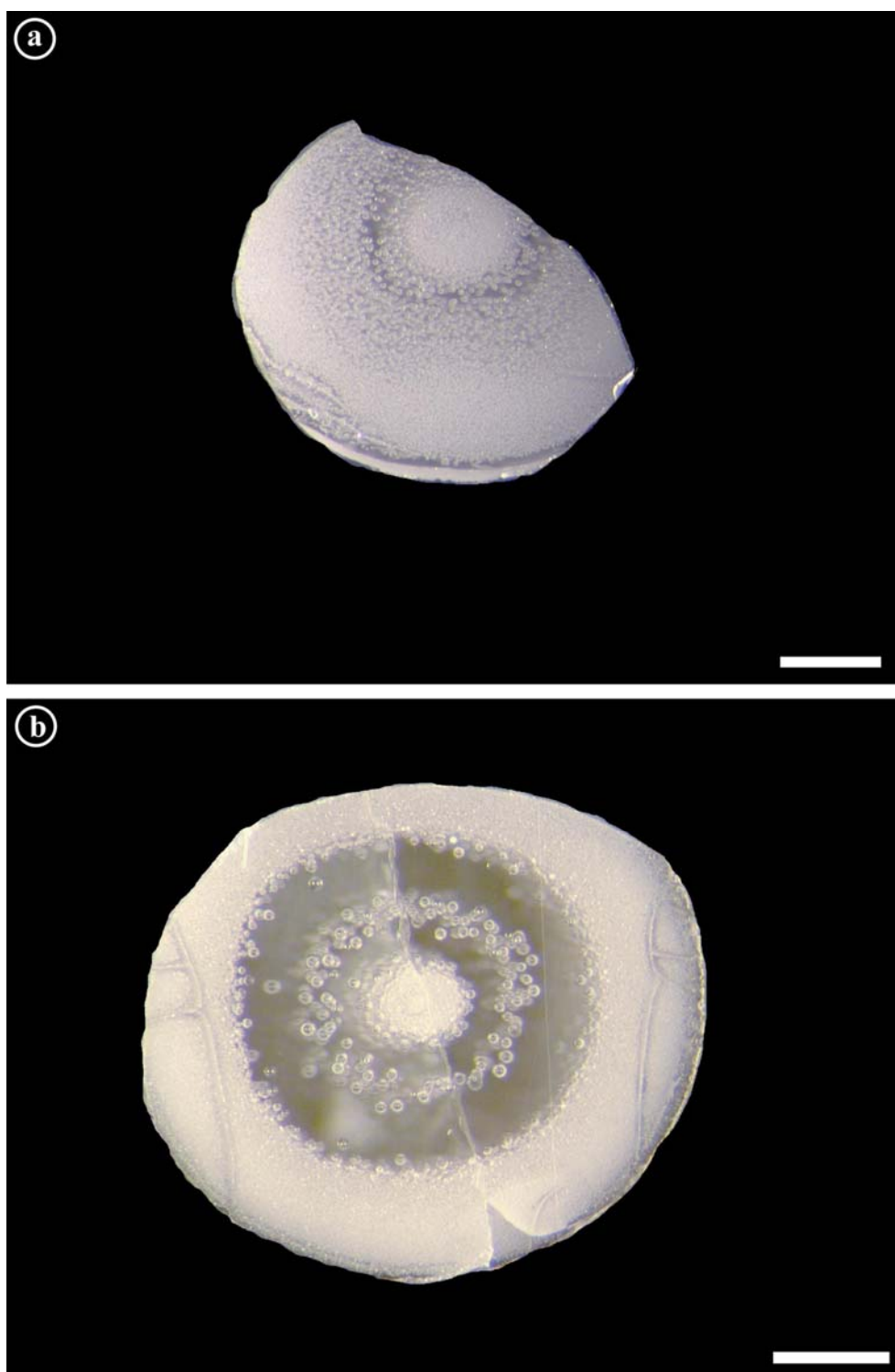


Figure V-7 : Microphotographies prises en lumière naturelle des charges expérimentales de la série à 27.8 kPa/s. (a) NGD#43 ($P_L = 130$ MPa) et (b) NGD#42 ($P_L = 100$ MPa). La barre d'échelle correspond à 500 μ m.

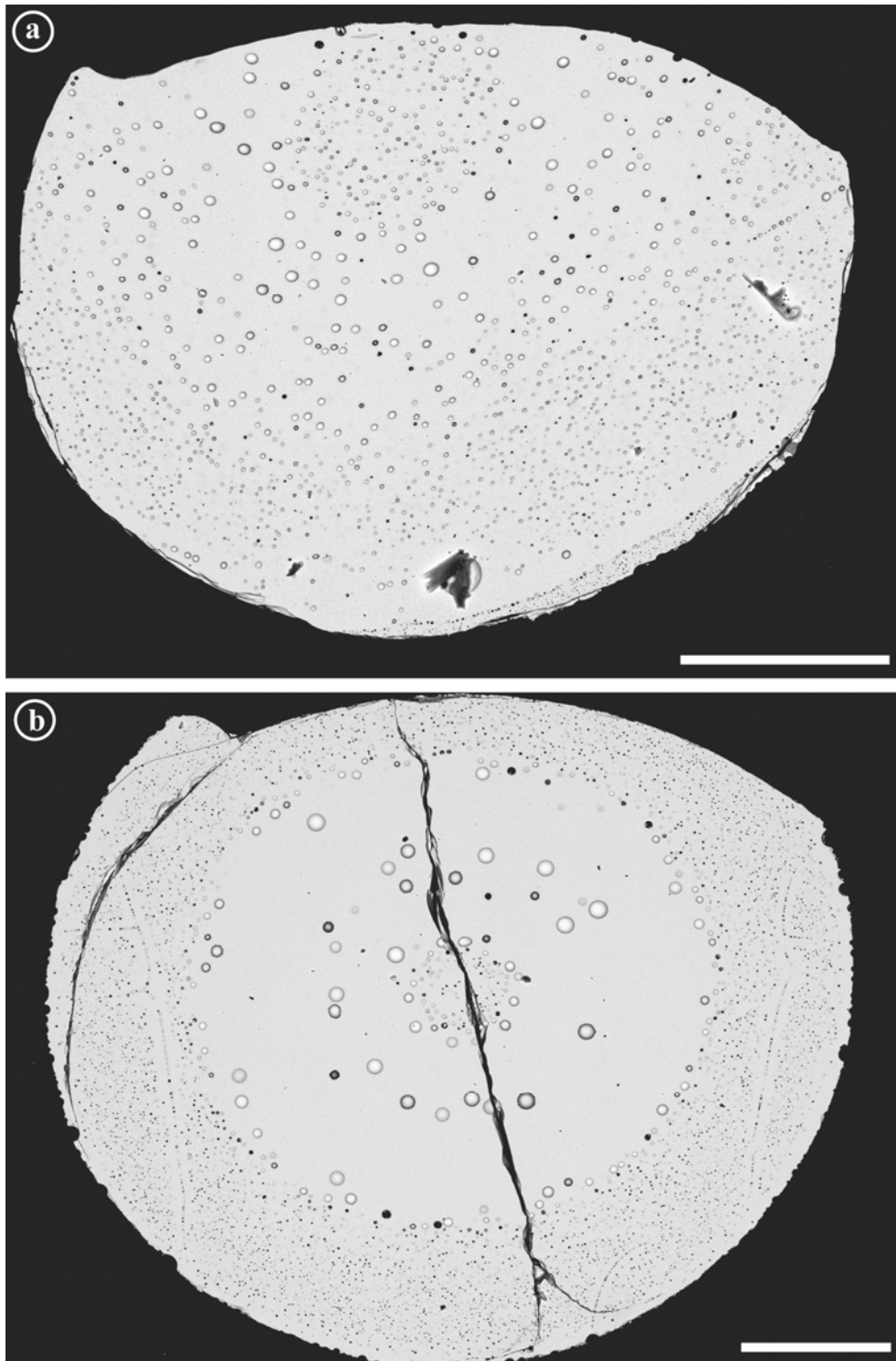


Figure V-8 : Microphotographies prises au MEB en électrons rétrodiffusés des charges expérimentales de la série à 27.8 kPa/s. (a) NGD#43 ($P_L = 130$ MPa) et (b) NGD#42 ($P_L = 100$ MPa). La barre d'échelle correspond à 500 μm .

V.2.3.1) Les grandes tendances texturales

L'évolution des paramètres texturaux en fonction de la pression dans la série à 1000 kPa/s est illustrée dans la Figure V-9. Au cours de la décompression, on observe une augmentation progressive de la taille moyenne des bulles et de la vésicularité. En ce qui concerne la densité numérique de bulles, n_{3D} augmente d'abord très brutalement, de 0 à $5-6 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$, entre la pression de nucléation ($\approx 135 \text{ MPa}$) et $P_L = 129.3 \text{ MPa}$, puis varie assez peu entre 129.3 MPa et 50.2 MPa. Ce type d'évolution est caractéristique d'un événement de nucléation de courte durée. Dans le détail, l'évolution de n_{3D} entre 129.3 MPa et 50.2 MPa est différente selon la zone de vésiculation considérée (Figure V-9c) : dans la couronne externe, la densité numérique de bulles augmente légèrement, ce qui signifie que la nucléation continue en dessous de 129.3 MPa mais à un taux réduit ; dans la colonne centrale de bulles, n_{3D} diminue de ≈ 1 ordre de grandeur entre 129.3 MPa et 50.2 MPa, ce qui signifie que la coalescence a pris le dessus sur la nucléation.

Dans l'échantillon NGD#31 ($P_L = 129.3 \text{ MPa}$) trempé juste sous la pression de nucléation, les textures sont identiques dans la colonne centrale et dans la couronne externe. Avec la chute de pression, le contraste textural entre ces deux zones augmente : à $P_L = 50.2 \text{ MPa}$, les bulles de la couronne centrale sont 10 fois moins nombreuses et deux fois plus grosses que celles de la couronne externe.

On a reporté l'ensemble des mesures faites dans la zone de vésiculation centrale et dans la zone externe, toutes séries confondues, dans un diagramme n_{3D} versus D_{3D} (Figure V-10). Il n'y a pas de logique forte qui se dégage de ce diagramme : (i) à 1000 kPa/s et 167 kPa/s, la taille moyenne des bulles augmente systématiquement avec la chute de la pression alors qu'elle diminue entre 130 et 100 MPa dans la série à 27.8 kPa/s ; et (ii) dans trois cas sur six, la densité numérique de bulles diminue au cours de la décompression tandis qu'elle augmente dans les trois autres cas. Il y a deux tendances générales qui tendent à ressortir cependant. La première est que les densités numériques de bulles sont très élevées et relativement peu variables, que ce soit à l'intérieur d'une série ou d'une série à l'autre en fonction du taux de décompression : pratiquement toutes les mesures sont comprises entre 10^5 et 10^6 mm^{-3} . La seconde est que les bulles dans les couronnes externes sont plus petites en moyenne et plus nombreuses que celles situées dans les colonnes centrales.

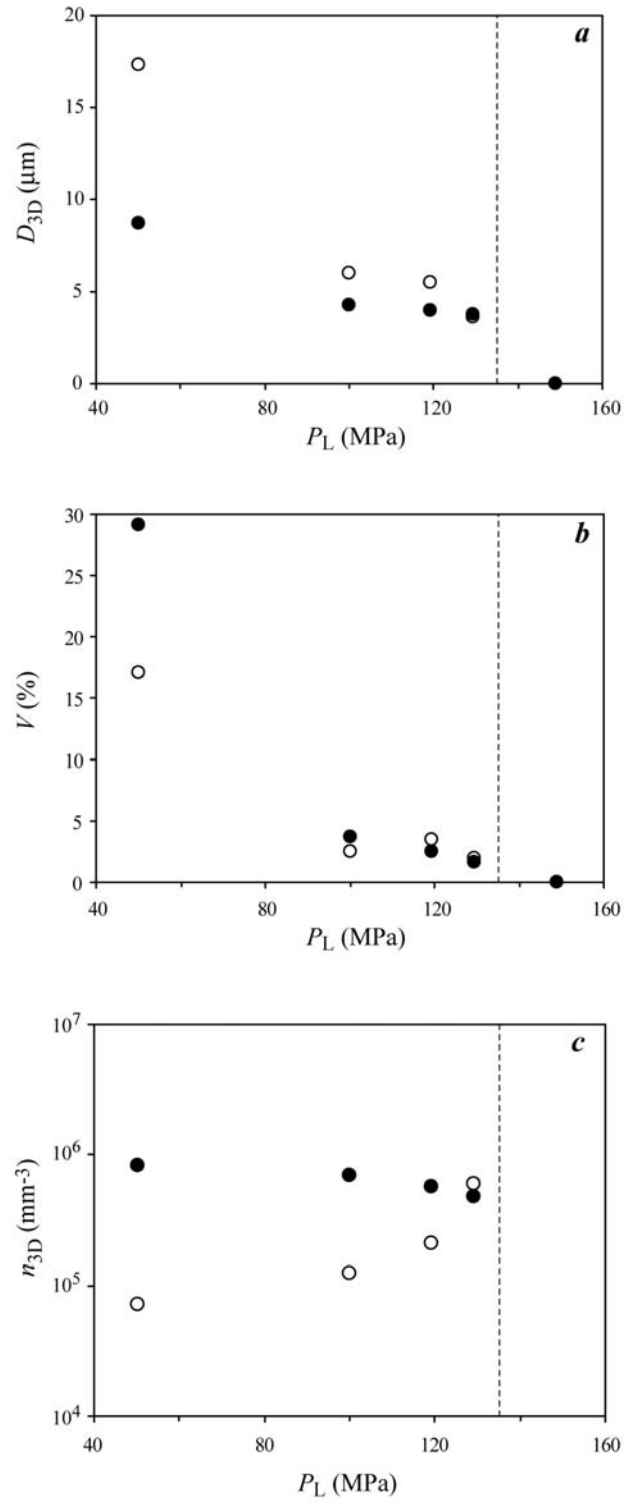


Figure V-9 : Diagrammes montrant l'évolution du diamètre moyen des bulles (a), de la vésicularité (b) et de la densité numérique de bulles (c) au cours de la décompression dans la série à 1000 kPa/s (cercles vides : colonne centrale de bulles ; cercles pleins : zone externe). La droite en tirets à $P_L = 135$ MPa matérialise la pression de nucléation.

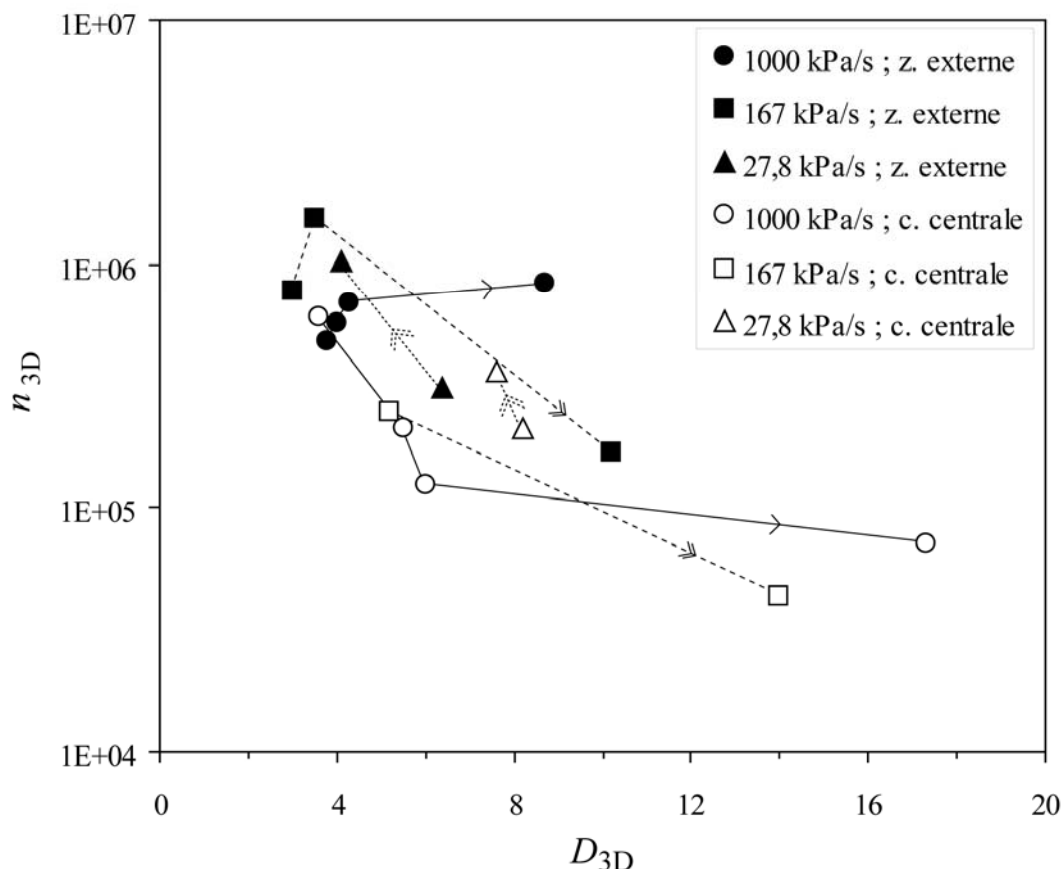


Figure V-10 : Relation entre le diamètre moyen (μm) et la densité numérique des bulles (mm^{-3}) pour les séries à 1000 kPa/s (cercles), 167 kPa/s (carrés) et 27.8 kPa/s (triangles). Seules les valeurs mesurées dans la colonne centrale (symboles vides) ou dans la couronne externe de bulles (symboles pleins) ont été reportées. Les points correspondant à un même taux de décompression et une même zone de vésiculation sont reliés par des segments de droite, la pression diminuant dans le sens indiqué par la flèche.

L'évolution des textures dans la série à 27.8 kPa/s ne semble pas rationnelle puisque la taille moyenne des bulles diminue entre 130 et 100 MPa, aussi bien dans la colonne axiale que dans la couronne externe. Cette évolution anormale doit traduire un défaut de reproductibilité dans cette série, en fait bien visible dans la Figure V-8. En effet, on ne peut pas raisonnablement arriver à la texture de la Figure V-8b en partant de la texture de la Figure V-8a en baissant la pression : cela impliquerait, entre autres, de résorber la majorité des bulles présentes dans la partie médiane du cylindre entre 130 et 100 MPa. Cette non-reproductibilité expérimentale pourrait être liée à des différences dans la distribution et l'homogénéité des composants volatils dans les deux verres de départ.

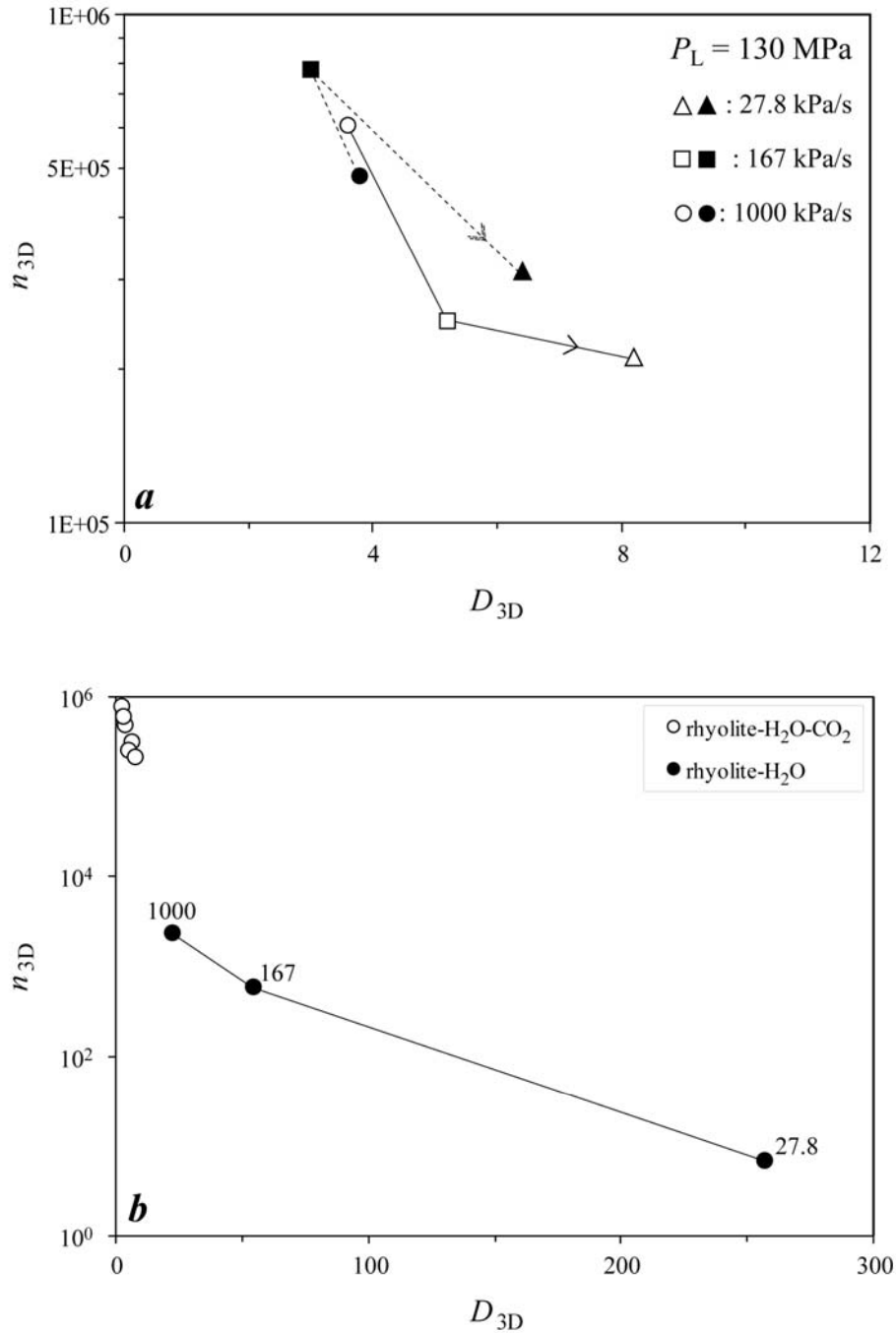


Figure V-11 : **(a)** Relation entre le diamètre moyen (μm) et la densité numérique des bulles (mm^{-3}) dans les expériences trempées à 130 MPa. Les points correspondant à une même zone de vésiculation (symboles vides : colonne centrale ; symboles pleins : couronne externe) sont reliés par des segments de droite, le taux de décompression diminuant dans le sens indiqué par la flèche. **(b)** Comparaison de mes mesures dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ ($P_L = 130$ MPa ; cercles vides) avec les mesures faites par Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) dans le système rhyolite-H₂O à 27.8, 167 et 1000 kPa/s et $P_L \approx 80$ MPa (cercles pleins).

V.2.3.2) Effet du taux de décompression

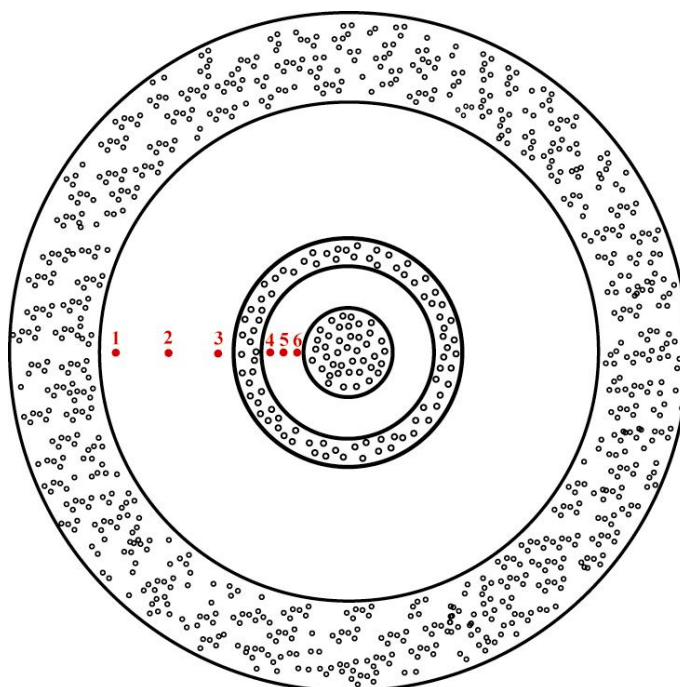
Pour évaluer l'effet du taux de décompression sur les textures, j'ai sélectionné les mesures faites à 130 MPa (Figure V-11a ; on arrive aux mêmes conclusions avec les mesures faites à 100 MPa). On ne retrouve pas l'influence majeure du taux de décompression sur la densité numérique de bulles, observée aussi bien dans le cas de la nucléation homogène des bulles dans le système rhyolite-H₂O (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004), que dans le cas de la nucléation hétérogène dans les systèmes rhyolite-hématite-H₂O et rhyolite-magnétite-H₂O. Les valeurs de n_{3D} mesurées à 27.8 kPa/s sont bien inférieures à celles mesurées à 1000 kPa/s, mais de seulement un facteur égal à 3 environ pour la zone de vésiculation centrale et à moins de 2 pour la couronne externe. Dans le système rhyolite-H₂O, pour comparaison, il y avait presque 3 ordres de grandeur de différence entre les densités de bulles dans les séries à 1000 et 27.8 kPa/s (Figure V-11b). On peut noter enfin que les densités numériques de bulles mesurées dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ sont supérieures de 2 à 4 ordres de grandeur à celles observées dans le système rhyolite-H₂O.

V.2.4) ANALYSES DE L'EAU ET DU CO₂ DANS LES VERRES APRES DECOMPRESSION

Nous avons analysé par spectrométrie FTIR les teneurs en H₂O et CO₂ dans les verres avant et après décompression. Les résultats concernant les verres de départ ont été présentés plus haut. Les profils effectués sur des échantillons témoins montrent de légères fluctuations des teneurs en volatils, mais ces fluctuations sont inférieures ou égales aux incertitudes analytiques (± 0.2 % pds pour H₂O, ± 20 ppm pour CO₂ ; Figure V-2). De plus, on a noté que les teneurs moyennes en H₂O et CO₂ (5.1 à 5.2 % pds et 590-600 ppm, respectivement) étaient en bon accord avec les valeurs de solubilité prévues par les modèles de Papale (1999) et Tamic et al. (2001). Malgré la diffusivité relativement faible du dioxyde de carbone par rapport à l'eau, les durées des expériences de saturation étaient donc suffisantes pour permettre la saturation complète des verres de départ, avec une distribution homogène ou quasiment homogène des deux composants volatils. Concernant l'eau, il faut rajouter que nous n'avons pas détecté de variations des teneurs en eau moléculaire et en ions hydroxyles entre le cœur et la bordure des échantillons.

Pour les analyses des verres après décompression, le choix s'est porté sur la charge NGD#31 parce qu'elle présente une vésicularité modérée avec de larges couronnes de verre totalement dépourvues de bulles, ce qui m'a permis de réaliser plusieurs points de mesure

(Figure V-12). Les résultats indiquent un appauvrissement net en eau et surtout en dioxyde de carbone dans les deux couronnes vitreuses : par rapport aux verres de départ, l'appauvrissement est de 0.4 à 0.8 % pds pour l'eau et de 60 à 200 ppm pour le dioxyde de carbone selon les analyses. A l'intérieur de chacune des deux couronnes, les trois teneurs en eau mesurées sont peu variables alors que les trois teneurs en CO₂ diminuent de manière centripète, c'est-à-dire de l'extérieur vers l'intérieur de la couronne.



Analyses n°	H ₂ O (% pds)	CO ₂ (ppm)
1	4,42	452
2	4,56	420
3	4,53	394
4	4,73	528
5	4,70	469
6	4,61	404

Figure V-12 : Schéma de localisation et tableau des analyses FTIR effectuées sur l'échantillon décomprimé NGD#31 ($dP/dt = -1000$ kPa/s ; $P_L = 129.3$ MPa).

Qualitativement, ces appauvrissements suggèrent une diffusion des molécules d'eau et de CO₂ depuis les couronnes vitreuses vers les zones de vésiculation. Cependant, aucun modèle diffusif ne semble pouvoir résister à une analyse quantitative de base. Le coefficient de diffusion du CO₂ étant de $\approx 10^{-11}$ m²/s (Watson, 1991) et la durée de la diffusion de 20 s (c-à-d., le temps écoulé entre la trempe de l'expérience NGD#30, qui n'a pas subi de

vésiculation, et la trempe de l'expérience NGD#31), la distance caractéristique de la diffusion est de 14 μm , et non pas de l'ordre de 200 μm comme le suggère la teneur de 420 ppm de CO₂ mesurée au point no. 2 (Figure V-12). A l'heure actuelle, je ne connais pas d'explication plausible à l'appauvrissement important et généralisé en volatils enregistré dans les couronnes vitreuses.

V.3) DISCUSSION

Il y a un côté obscur dans nos expériences dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ - la structuration concentrique des échantillons vésiculés - que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer à l'heure actuelle. Les analyses à la microsonde électronique ou par spectrométrie FTIR n'ont pas permis de détecter d'hétérogénéités compositionnelles flagrantes dans les verres de départ : cela exclut donc l'explication la plus simple qui consisterait à mettre en relations les trois zones de vésiculation dans les échantillons décomprimés avec des zones nettement enrichies en volatils dans les verres de départ. A ce stade, on ignore donc si la vésiculation en zones concentriques est juste un artefact expérimental (d'origine non identifiée), ou si elle cache un processus spécifique au système rhyolite-H₂O-CO₂ et avec de réelles implications volcanologiques. Dans la discussion qui suit, je vais d'abord évaluer l'effet du CO₂ sur les pressions de nucléation et les densités numériques de bulles, en m'appuyant sur mes expériences et les quelques données de la littérature, et en faisant abstraction du "côté obscur" des expériences. Puis, je proposerai une stratégie expérimentale et analytique pour clarifier la signification de la vésiculation en couronnes concentriques.

V.3.1) PRESSIONS DE NUCLEATION DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H₂O-CO₂

Les verres de départ dans mon étude du système rhyolite-H₂O-CO₂ ont été préparés en équilibrant, à 250 MPa et 800°C, des cylindres d'obsidienne avec une phase fluide mixte ayant une fraction molaire d'eau égale à 0.7. Ils contiennent 5.1-5.2 % pds d'eau et 590-600 ppm de CO₂, conformément aux prévisions des modèles de Papale (1999) et Tamic et al. (2001). Dans les cas naturels, l'eau en solution dans les magmas rhyolitiques peut atteindre 8 % pds et le CO₂ varie de 10 ppm à 1000 ppm pour les magmas les plus riches (Anderson et al., 1989 ; Jonhson et Rutherford, 1989 ; Lowenstern, 1994 ; Wallace et Gerlach, 1994). Nos verres de départ ont donc des teneurs en eau bien représentatives des magmas rhyolitiques naturels, et

des teneurs en CO₂ plutôt élevées pour ce type de magma mais encore dans la gamme des valeurs mesurées dans la nature.

Pour un taux de décompression de 1000 kPa/s, la nucléation homogène des bulles dans les verres de départ saturés en H₂O et CO₂ intervient à ≈ 135 MPa, ce qui correspond à une pression de sursaturation $\Delta P_N \approx 115$ MPa. Comme dans le cas du système rhyolite-H₂O, on constate donc que la formation des bulles nécessite une sursaturation en volatils très importante. Les expériences réalisées avec un taux de décompression de 167 kPa/s ou de 27.8 kPa/s, bien que moins nombreuses et couvrant un champ de pression plus limité, indiquent des valeurs similaires de P_N et donc de ΔP_N . A l'instar des observations faites dans les autres systèmes et en accord avec les prévisions de la théorie classique de la nucléation (voir, par exemple, la Figure III-21), ΔP_N semble donc varier très peu avec la vitesse d'ascension du magma. Ci-dessous, on compare nos résultats dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ avec ceux de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002, 2004), sachant que ces deux études ont été réalisées avec la même composition de départ, l'obsidienne de Güney Dag.

V.3.1.1) Comparaison avec l'étude de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002)

Avant de comparer mes expériences avec celles de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002), il faut d'abord rappeler que les conditions de synthèse des verres de départ dans leur étude étaient fondamentalement différentes de celles que j'ai utilisées. En effet, les verres de départ contenant 4.4 à 7.1 % pds d'eau et 300 à 1200 ppm de CO₂ ont été préparés en piston-cylindre dans des conditions de sous-saturation en eau. La technique consiste à charger dans une capsule de platine un cylindre de l'obsidienne Güney Dag et une quantité d'eau pesée très précisément (et inférieure à la valeur de solubilité dans les conditions de l'expérience de saturation). La capsule est ensuite placée dans un assemblage pour piston-cylindre et traitée à 1 GPa-1000°C pour mettre en solution toute l'eau chargée au départ. Les teneurs en CO₂ mesurées dans les verres proviennent d'une contamination par le four de graphite et sont proportionnelles à la durée de l'expérience (de 1 à 4 jours). Outre la difficulté de contrôler précisément la quantité de CO₂ dans le verre final, cette procédure de synthèse pose les problèmes suivants :

- (1) Les verres produits sont contaminés en azote parce que l'azote de l'air piégé dans la capsule est lui aussi solubilisé dans le liquide rhyolitique au cours de l'expérience.

(2) Par principe, la pression de saturation en volatils du verre final n'est pas connue puisque l'on travaille en conditions de sous-saturation. Si l'on connaît les teneurs en H₂O et CO₂ du verre, on peut utiliser les modèles de la littérature pour estimer la pression de saturation, mais avec une incertitude qui va de 5 à 10 %.

Ces problèmes ont rapidement conduit à l'abandon de cette technique de synthèse au profit des procédures expérimentales que j'ai utilisées dans ce travail (la nécessité de réétudier la cinétique de nucléation des bulles dans le système rhyolite-H₂O-CO₂, en utilisant de meilleures techniques de préparation des verres de départ, était l'une des motivations de mon étude). Malgré leurs défauts, les verres préparés par C. Mourtada-Bonnefoi et D. Laporte ont permis de faire une première évaluation de l'effet du dioxyde de carbone sur les pressions de nucléation et sur les densités numériques de bulles. Il faut noter d'emblée que les expériences de décompression réalisées avec ces verres de départ n'ont jamais produit de nucléation en zones concentriques : les échantillons montrent des cœurs avec des textures de nucléation uniformes et des bordures plus vitreuses de quelques centaines de μm d'épaisseur (Figure V-13).

L'étude de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002) montre que l'effet du CO₂ est complexe : pour une teneur en H₂O donnée, ΔP_N est d'abord stationnaire ou même décroît avec l'augmentation de CO₂, puis au-delà de 500 ppm (pour 7 % H₂O) ou de 800 ppm (pour 4.6 % H₂O) ΔP_N se met à augmenter de manière très importante : une valeur de 310 ± 30 MPa a été mesurée pour 4.6 % pds H₂O et 1100 ppm CO₂. Il n'y a aucune série d'expériences de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002) qui soit directement comparable à notre série en termes de teneurs en H₂O et CO₂. On peut cependant procéder par interpolation ou extrapolation pour comparer leurs résultats aux miens. Pour une teneur en eau de 4.6 % pds, ΔP_N augmente de 205 MPa à 800 ppm CO₂ à 310 MPa à 1100 ppm CO₂, d'où par extrapolation une valeur de 135 MPa pour une teneur en CO₂ de 600 ppm comme dans mes verres de départ. Pour des verres contenant 7 % pds H₂O, ΔP_N augmente de 60 MPa à 480 ppm CO₂ à 140 MPa à 630 ppm CO₂, d'où par interpolation une valeur de 124 MPa pour une teneur en CO₂ de 600 ppm. D'après les expériences de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002), on estime donc une valeur de ΔP_N de 130 ± 5 MPa pour une teneur en CO₂ de 600 ppm et des teneurs en eau comprises entre 4.6 et 7 % pds. Compte tenu des différences dans les techniques de préparation des verres de départ, on peut considérer que cette valeur est en bon accord avec la valeur de 115 MPa observée dans mes expériences.

V.3.1.2) Comparaison avec l'étude de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004)

Les expériences de nucléation homogène des bulles dans le système rhyolite-H₂O de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) ont été menées dans des conditions expérimentales très proches des conditions de mes expériences dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ : même composition de départ, pression de saturation très proche (240 MPa à $T = 800^{\circ}\text{C}$), mêmes techniques de synthèse des verres de départ. Dans cette étude, la pression de nucléation se situait autour de 90 MPa, soit $\Delta P_N \approx 150$ MPa. Cette valeur de ΔP_N est supérieure de 35 MPa à celle que j'ai mesurée dans mes expériences : l'addition de CO₂ a pour effet de diminuer la pression de sursaturation requise pour la formation des bulles.

Il faut bien noter que l'on compare deux groupes de verres qui ont été saturés dans des conditions P - T identiques ou presque : cela signifie que l'augmentation de CO₂ de ≈ 0 ppm à 600 ppm s'accompagne d'une diminution de la teneur en eau de 7 % pds dans l'étude de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) à 5.1-5.2 % pds dans mon étude. La diminution de ΔP_N de 150 MPa à 115 MPa est donc la somme de deux effets. En l'absence de CO₂, une diminution de la teneur en eau du magma de 7 % pds à ≈ 5 % pds induit une augmentation significative de la tension de surface liquide-gaz et se traduirait par une augmentation d'au moins 50 MPa de ΔP_N (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002 ; Mangan et Sisson, 2005). La diminution de ΔP_N de 35 MPa, observée pour la nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ par rapport au système rhyolite-H₂O, implique donc que l'effet du CO₂ domine largement l'effet de l'eau.

V.3.2) DENSITE NUMERIQUE DE BULLES DANS LE SYSTEME RHYOLITE-H₂O-CO₂

L'évolution de la densité numérique de bulles au cours de la décompression dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ est caractéristique d'un événement de nucléation de courte durée, avec une première phase marquée par une augmentation très brutale de n_{3D} juste en dessous de la pression de nucléation, puis une seconde phase où la densité de bulles se stabilise. Selon le taux de décompression et la zone de vésiculation considérés, cette seconde phase peut se caractériser soit par une légère augmentation de n_{3D} au cours du temps (cas d'une nucléation à taux réduit), soit par une diminution de n_{3D} (effet de coalescence), comme le montre la Figure V-9c. Si l'on se focalise sur les plateaux de n_{3D} , on peut faire le double constat suivant : (i) les densités numériques de bulles sont beaucoup plus élevées dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ que dans les autres systèmes que j'ai étudiés ou que dans le système rhyolite-H₂O (Mourtada-

Bonnefoi et Laporte, 2004) ; et (ii) on ne retrouve pas la très forte corrélation entre nombre de bulles par unité de volume et taux de décompression prévue par le modèle de Toramaru (1995).

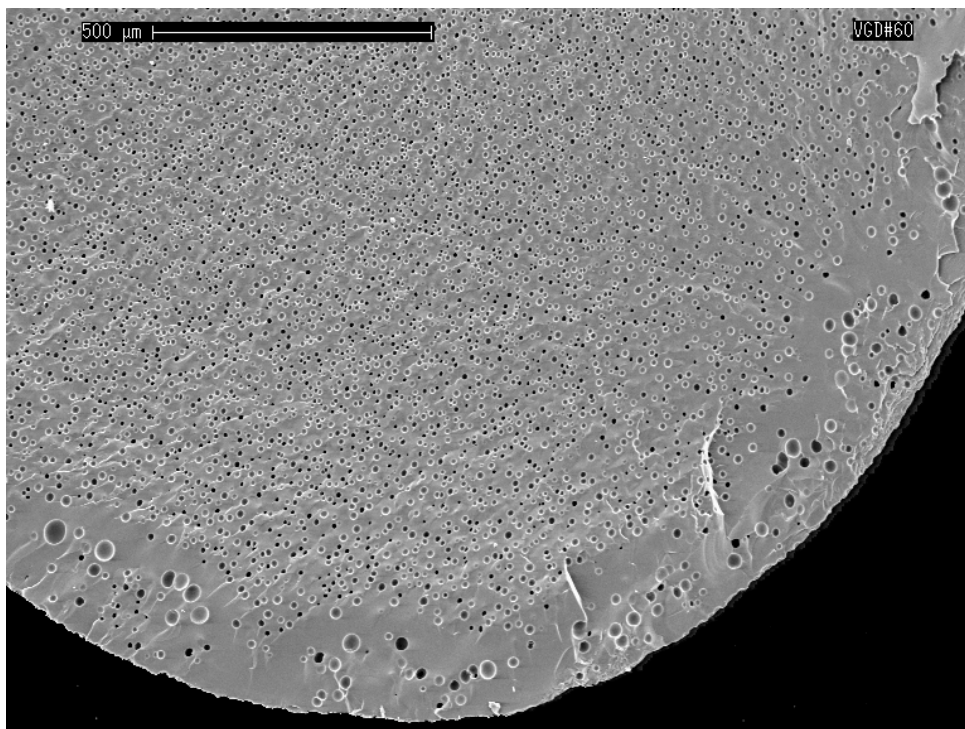


Figure V-13. Surface de fracture dans un échantillon de la série H7C/Ni de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002) : 7 % H₂O, 630 ppm CO₂, $P_{SAT} = 353 \pm 19$ MPa, $P_L = 99$ MPa (microphotographie prise au MEB en mode d'électrons secondaires). On note un cœur vésiculé de manière uniforme avec une très forte densité numérique de bulles minuscules ($5.4 \times 10^5 \text{ mm}^{-3}$) et une bordure plus vitreuse avec des bulles plus grosses et moins nombreuses.

A taux de décompression équivalent, les densités de bulles dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ sont supérieures de deux ordres de grandeur environ à celles mesurées en nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O. Par exemple, pour un taux de décompression de 1000 kPa/s, les densités mesurées en présence de CO₂ ont des valeurs comprises entre 10^5 et 10^6 bulles/mm³, alors que les valeurs mesurées dans le cas de la nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004), ou dans le cas de la nucléation hétérogène dans les systèmes rhyolite-hématite-H₂O et rhyolite-magnétite-H₂O (Cf. chapitres III et IV), se situent dans une gamme de 10^3 à 10^4 bulles/mm³ (Figure V-14). Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2002) avaient aussi constaté que les valeurs de n_{3D} dans le système

rhyolite-H₂O-CO₂ étaient très élevées (10^5 - 10^6 mm⁻³ pour un taux de décompression compris entre 1000 et 10000 kPa/s ; Figure V-13) et supérieures d'environ deux ordres de grandeur à celles mesurées dans le système rhyolite-H₂O.

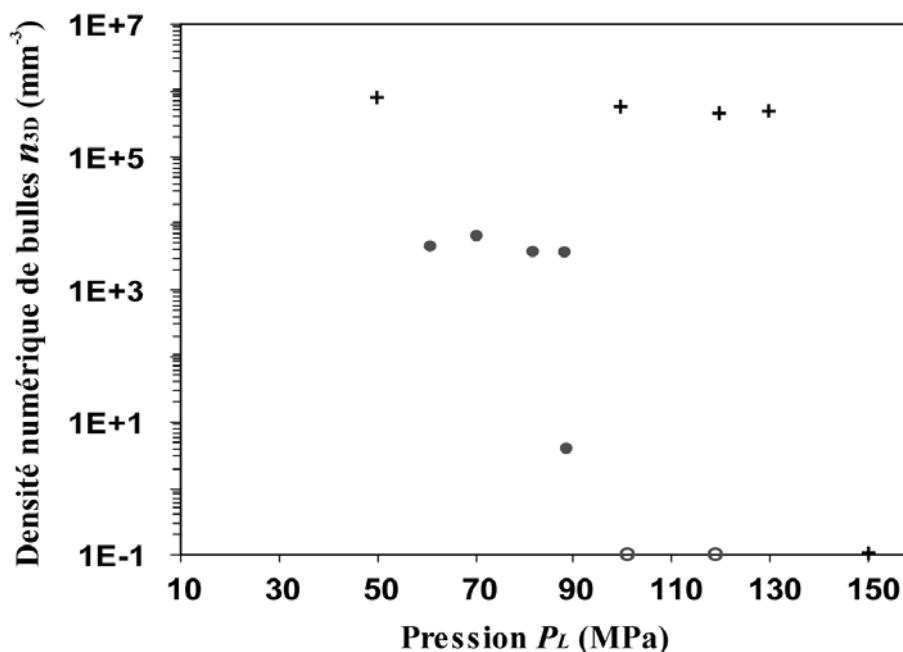


Figure V-14. Diagramme montrant l'évolution de la densité numérique de bulles (n_{3D}) en fonction de la pression de trempe (P_L) dans les expériences de nucléation homogène à 1000 kPa/s. Les croix correspondent au système rhyolite-H₂O-CO₂ (couronne de vésiculation externe), les cercles au système rhyolite-H₂O (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). Les symboles situés sur l'axe des abscisses matérialisent les échantillons trempés au dessus de la pression de nucléation ($n_{3D} = 0$ mm⁻³).

En plus de densités numériques de bulles très élevées, une seconde spécificité du système rhyolite-H₂O-CO₂ est la très faible corrélation entre densité de bulles et taux de décompression (Figure V-11). Le modèle de Toramaru (1995), qui prédit une très forte corrélation entre ces deux paramètres, a été développé pour des systèmes comportant un seul composant volatil. Cependant, on aurait pu penser que, pour une phase volatile composée de H₂O + CO₂, la densité numérique de bulles dans le magma serait contrôlée par les mêmes paramètres que dans le cas d'un seul composant volatil : à savoir, la diffusivité des espèces volatiles, la tension de surface σ_{LG} et le taux de décompression. Malheureusement, la très faible corrélation entre n_{3D} et $-dP/dt$ va à l'encontre de cette hypothèse de travail. Par manque de temps, je n'ai pas pu rechercher dans la littérature non géologique un modèle de nucléation

généralisé capable de prendre en considération le cas d'une phase volatile mixte et permettant une exploitation quantitative des expériences.

V.3.3) QUELLE STRATEGIE DE RECHERCHE POUR LA SUITE ?

Pour terminer, je voudrais proposer un plan de recherche pour apporter des réponses aux questions soulevées par les expériences menées dans le système rhyolite-H₂O-CO₂. Ce plan comporte trois groupes de travaux complémentaires :

(1) Des travaux analytiques pour caractériser de manière approfondie les verres de départ et les verres après décompression. Il faudra d'abord multiplier les mesures de teneurs en H₂O et CO₂ par spectrométrie FTIR dans les couronnes vitreuses des échantillons vésiculés, et faire des mesures dans des échantillons trempés au dessus de la pression de nucléation (comme NGD#30 ; Tableau V-1). Dans un second temps, on pourra faire appel à une autre technique de caractérisation chimique des verres, la spectrométrie micro-raman, pour essayer de détecter d'éventuelles hétérogénéités chimiques dans les verres de départ. Lorsque les textures le permettront (bulles de taille suffisamment grande), on pourra aussi mesurer la composition du contenu des bulles soit par microthermométrie soit par spectroscopie micro-raman pour voir si elle est proche ou non de la composition d'équilibre.

(2) Des travaux expérimentaux, en particulier une série d'expériences à 1000 kPa/s avec des verres de départ équilibrés à 800°C-250 MPa en présence d'une phase gazeuse mixte H₂O + CO₂ avec $X_{H_2O}^v \approx 0.8-0.9$ (dans ces conditions, les verres auront des teneurs en H₂O et CO₂ de 6 % pds et 250 ppm, respectivement). L'objectif sera double : (i) d'abord vérifier si des teneurs en CO₂ plus faibles permettent de produire des textures de nucléation plus classiques avec un cœur vésiculé de manière uniforme, comme dans le système rhyolite-H₂O ; et (ii) acquérir des données de nucléation directement applicables aux cas naturels (parce qu'une teneur en CO₂ de 250 ppm correspond mieux aux conditions pré-éruptives des magmas acides qu'une teneur de 600 ppm). En cas de succès, il faudra réaliser des séries complémentaires avec cette composition de départ pour évaluer l'effet du taux de décompression sur la cinétique de nucléation.

(3) Des travaux théoriques, avec d'abord une revue des modèles disponibles en ce qui concerne la nucléation des bulles dans les systèmes à deux composants volatils, puis leur application au système rhyolite-H₂O-CO₂. Les objectifs prioritaires seront d'une part de calculer la valeur de la tension de surface σ_{LG} dans le cas d'une phase volatile mixte à partir

des valeurs de ΔP_N mesurées expérimentalement, et d'autre part d'expliquer pourquoi les densités numériques de bulles sont beaucoup plus élevées dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ que dans le système rhyolite-H₂O.

CHAPITRE VI :

SYNTHESE DES DONNEES – IMPLICATIONS VOLCANOLOGIQUES

J'ai réalisé des expériences de décompression pour caractériser la cinétique de nucléation des bulles dans les magmas rhyolitiques au cours de leur ascension dans les conduits volcaniques. Deux directions distinctes ont été suivies : (i) la caractérisation des effets de différentes populations de cristaux sur la nucléation des bulles d'eau, et (ii) l'étude de la cinétique de la nucléation homogène dans le cas d'une phase volatile mixte (H_2O-CO_2).

Nucléation hétérogène des bulles dans les systèmes rhyolite-hématite- H_2O et rhyolite-magnétite- H_2O . J'ai réalisé deux séries de décompression (27.8 et 1000 kPa/s) dans le système rhyolite-hématite- H_2O , en utilisant comme verres de départ des cylindres d'obsidienne Güney Dag saturés en eau à 200 MPa - 800 °C et dans des conditions oxydantes ($Mn_2O_3 - Mn_3O_4$). Trois séries de décompression ont été effectuées dans le système rhyolite-magnétite- H_2O : deux séries à 27.8 et 1000 kPa/s avec des cylindres d'obsidienne Güney Dag saturés en eau à 200 MPa – 775 °C et dans des conditions d'oxydation imposées par le tampon Hématite-Magnétite ; une série à 1000 kPa/s avec l'obsidienne ATHO saturée en eau à 200 MPa – 825 °C et dans des conditions d'oxydation imposées par le tampon Ni-NiO.

Nucléation homogène des bulles dans le système rhyolite- H_2O-CO_2 . Le processus de nucléation des bulles est assez bien contraint en présence d'eau pure mais il est en revanche mal connu dans le cas d'une phase volatile mixte : H_2O+CO_2 . Afin de combler ce manque de données, nous

avons réalisé une série d'expériences de décompression à 1000 kPa/s avec des verres de départ contenant 5.2 % pds H₂O et 590 ppm CO₂ ; des expériences exploratoires ont été faites à plus faibles taux de décompression (167 et 27.8 kPa/s). Pour faciliter la comparaison avec les expériences de nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004), on a choisi des conditions de saturation très proches des leurs : 250 MPa et 800 °C.

Je discute dans les paragraphes qui suivent les résultats majeurs de nos différents travaux, en mettant l'accent sur les séries de nucléation hétérogène et en m'appuyant sur les études expérimentales antérieures dans le système rhyolite-H₂O. Mon but est d'aboutir à un modèle généralisé de la nucléation des bulles et de la vésiculation dans les magmas en cours d'ascension.

VI.1) PHÉNOMÉNOLOGIE DE LA NUCLÉATION DES BULLES DANS LES MAGMAS RHYOLITIQUES

Une synthèse des résultats obtenus à partir de nos expériences et des expériences de décompression antérieures (Gardner et al., 1999 ; Mangan et Sisson, 2000 ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004) permet de dégager un schéma général de la nucléation des bulles dans les magmas rhyolitiques.

Lorsqu'un magma saturé en eau est décomprimé, il franchit la courbe de solubilité et se retrouve dans des conditions de sursaturation en volatils. Dans un cas idéal, la nucléation des bulles débute dès le franchissement de cette courbe, puis la vésicularité augmente progressivement avec la baisse de pression par nucléation et croissance des bulles de telle sorte que la teneur en eau dans le liquide reste constamment égale à la valeur de solubilité. Or dans les cas naturels comme dans les études expérimentales, il y a un retard à la nucléation plus ou moins important avec une pression de nucléation (P_N) toujours inférieure à la pression de saturation en eau (P_{SAT}). L'importance du degré de sursaturation en eau requis pour la nucléation des bulles est fonction de différents paramètres, notamment la présence ou non de cristaux dans le magma, mais le processus de nucléation en lui-même suit une évolution qui semble être générale à tous les systèmes (Figure VI-1).

Dès le franchissement de la pression de nucléation, la densité numérique de bulles (n_{3D}) augmente très rapidement puis se stabilise, ce qui implique des taux de nucléation élevés et une très courte durée pour les événements de nucléation. Les études expérimentales montrent que la durée de la nucléation augmente avec la diminution du taux de décompression. Pour un taux de 1000 kPa/s, la durée de la nucléation est relativement courte dans le système rhyolite-H₂O (~14 secondes selon Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004) et un peu plus longue dans le système rhyolite-hématite-H₂O (~23 secondes). Pour un taux de décompression de 27.8 kPa/s, la durée de la phase de nucléation est de respectivement 250 et 198 secondes dans les systèmes rhyolite-H₂O et rhyolite-hématite-H₂O. Après cette phase très courte dans le temps, on observe un ralentissement, puis un arrêt de la nucléation des bulles. La densité numérique de bulles (n_{3D}) atteint ainsi un plateau dont la valeur est très sensible au taux de décompression aussi bien dans le cas de la nucléation homogène que dans le cas de la nucléation hétérogène. Lorsque la vésicularité dépasse une valeur d'environ 40 % vol, n_{3D} diminue légèrement avec la baisse de pression, phénomène lié au processus de coalescence des bulles.

Au cours de la décompression, nous observons une augmentation progressive de la taille des bulles mais la distribution de taille des bulles reste constamment unimodale, ce qui est en

bon accord avec un unique événement de nucléation. Pour une pression de trempe donnée P_L et dans un système donné, la taille moyenne des bulles est d'autant plus grande que le taux de décompression est faible. La durée de la croissance des bulles, c'est-à-dire le temps écoulé depuis la pression de nucléation, est en effet 36 fois supérieur pour un taux de décompression de 27.8 kPa/s que pour un taux de 1000 kPa/s à une pression P_L donnée. La vésicularité augmente également avec la baisse de pression ; pour une pression P_L donnée, sa valeur semble indépendante du taux de décompression.

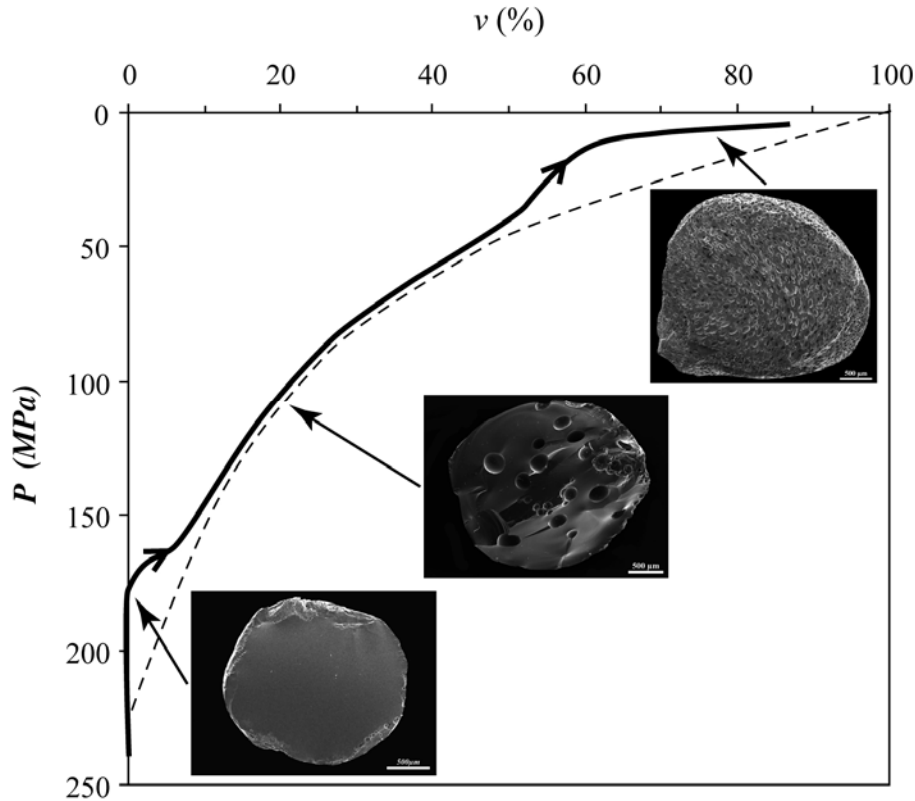


Figure VI-1 : Schéma illustrant l'évolution de la vésicularité d'un magma au cours de son ascension (trait épais), par rapport à l'évolution à l'équilibre (tiretée). Une première phase de nucléation se produit à une pression relativement haute, lorsqu'un degré de sursaturation en volatils suffisant est atteint. La nucléation et la croissance des bulles permettent de réduire très rapidement le degré de sursaturation en volatils et d'atteindre une vésicularité proche de l'équilibre. A ce stade, le système entre dans un régime où n_{3D} est stationnaire, avec croissance des bulles existantes mais pas de nucléation supplémentaire. A plus basse pression, le degré de sursaturation en volatils peut augmenter à nouveau, par exemple à cause d'une accélération du magma ou d'une diminution de la diffusivité : un deuxième événement de nucléation peut alors se produire.

A une pression légèrement supérieure à P_N , et donc quelques instants avant le déclenchement de la nucléation, la teneur en eau dans le liquide est égale à la teneur initiale. La

nucléation des bulles s'accompagne d'une chute brutale de la teneur en eau et donc du degré de sursaturation en volatils dans le liquide ; la vésicularité approche rapidement la valeur d'équilibre (Figure VI-1). Le régime entre alors dans un régime quasi-stationnaire en ce qui concerne la densité numérique de bulles : la croissance diffusive des bulles existantes est suffisamment efficace pour maintenir le degré de sursaturation en volatils à une valeur très faible, très inférieure au seuil requis pour la nucléation de bulles supplémentaires. Cet état n'est cependant pas figé dans le temps : une diminution de la diffusivité de l'eau (liée à une baisse de la teneur en eau) ou une augmentation du taux de décompression peuvent provoquer une augmentation de la sursaturation en eau dans le liquide et une reprise de la nucléation. La nucléation tardive d'une phase comme la magnétite pourrait aussi donner lieu à un second événement de nucléation, puisqu'elle se traduirait par une diminution très importante du degré de sursaturation requis pour la nucléation des bulles.

VI.2) PRESSIONS DE NUCLEATION ET TENSIONS DE SURFACE EFFECTIVES

La pression de nucléation des bulles (P_N) est très variable d'un système à l'autre, mais pour un système donné, aussi bien en nucléation homogène (rhyolite + $H_2O \pm CO_2$) que hétérogène (rhyolite + magnétite ou hématite + H_2O), P_N est quasiment indépendante du taux de décompression ($|dP/dt|$). En effet, une diminution du taux de décompression de 1000 kPa/s à 27.8 kPa/s (c'est-à-dire d'un facteur 36) conduit à une augmentation minime de P_N : de 3 à 5 MPa seulement (Tableau VI-1). Cette variation très faible de P_N et ΔP_N avec $|dP/dt|$ est en bon accord avec les prévisions de la théorie classique de la nucléation. Par la suite, je néglige les variations faibles de ΔP_N avec $|dP/dt|$ pour me concentrer sur celles très importantes observées d'un système à l'autre.

VI.2.1) NUCLEATION HOMOGENE DANS LE SYSTEME RHYOLITE- H_2O

Les études antérieures ont clairement montré qu'en l'absence de toute hétérogénéité dans un magma rhyolitique, la nucléation homogène des bulles d'eau requiert un degré de sursaturation en volatils très important. Pour une teneur en eau de 7.0 % pds ($P_{SAT} = 240$ MPa $T = 800^\circ C$), Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) ont déterminé une valeur de ΔP_N de ≈ 150 MPa (cf Tableau VI-1). De même, Mangan et Sisson (2000) mentionnent des valeurs de ΔP_N de 120-150 MPa pour des verres rhyolitiques saturés en eau à 200 MPa-900°C (5.2 % pds H_2O).

	rhyolite-H ₂ O		rhyolite-hématite-H ₂ O		rhyolite-magnétite-H ₂ O		
	240 MPa / 800°C	7 % pds	200 MPa / 800 °C	6 % pds	200 MPa / 775 °C	6 % pds	200 MPa / 825 °C
P_{SAT} / T							
% pds H ₂ O	-	-	-	8,7.10 ⁵	300	300	6 % pds
$n_{XL} (mm^{-3})$	1000	167	27,8	1000	1000	27,8	1,86.10 ⁵
$dP/dt (kPa/s)$							1000
$P_N (MPa)$	89	90	92	63	185	190	165
$\Delta P_N (MPa)$	151	150	148	137	15	10	35
σ / σ_{eff}	-	-	-	1,18	5	5	-
$\theta (degré)$	-	-	-	71	153	153	-
$n_{3D} (mm^{-3})$	5800	470	6,6	5900	13400	270	2800 / 9200
$n_{STAT} (mm^{-3})$	13100	892	60,7	24100	1,39.10 ⁶	6460	1,99.10 ⁵

Tableau VI-1 : Tableau récapitulatif de la nucléation dans les magmas rhyolitiques. Les données du système rhyolite-H₂O sont extraites de l'étude de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004). La dernière colonne concerne l'étude réalisée avec l'obsidienne ATHO, toutes les autres celles réalisées avec l'obsidienne Güney Dag.

Ces pressions de sursaturation de l'ordre de 150 MPa impliquent des valeurs très élevées du coefficient de tension de surface liquide-gaz, σ_{LG} . Dans le système rhyolitique, σ_{LG} varie entre ≈ 0.06 et 0.3 N/m en fonction des conditions de pression, température et teneur en eau (Epel'baum et al., 1973 ; Bagdassarov et al., 2000). En utilisant la théorie classique de la nucléation, j'ai calculé la valeur de σ_{LG} nécessaire pour expliquer le ΔP_N de 150 MPa mesuré par Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) : $\sigma_{LG} = 0.085$ N/m ; cette valeur est en excellent accord avec les équations de Bagdassarov et al. (2000) qui donnent une valeur de 0.087 N/m dans les conditions expérimentales de Mourtada-Bonnefoi et Laporte.

VI.2.2) NUCLEATION HETEROGENE DANS LE SYSTEME RHYOLITE-MAGNETITE-H₂O

La présence de magnétite dans le système diminue très fortement le degré de sursaturation en eau requis pour la nucléation des bulles. J'ai mesuré $\Delta P_N \approx 15$ MPa dans les deux séries avec l'obsidienne Güney Dag comme matériel de départ et $\Delta P_N \approx 35$ MPa dans la série avec l'obsidienne ATHO. Cette différence de ΔP_N est liée soit à de légères variations des coefficients de tension de surface entre les deux compositions étudiées, soit à un effet de "rugosité" des cristaux de magnétite. Dans le second cas, c'est la valeur de ΔP_N mesurée dans la série ATHO qui doit être considérée comme plus représentative des conditions naturelles, parce que les cristaux de magnétite dans cette série ont des formes automorphes et des tailles relativement grandes (Figures IV-19 et IV-20). Mes résultats expérimentaux sont en bon accord avec les études antérieures sur la nucléation hétérogène dans le système rhyolite-magnétite-H₂O : dans ces études, la valeur de ΔP_N requise pour la nucléation en présence de magnétite est < 5 MPa (Hurwitz et Navon, 1994) ou < 20 MPa (Gardner et Denis, 2004 ; Gardner, 2006).

Les très faibles pressions de sursaturation ΔP_N , mesurées en présence de magnétite, correspondent à des degrés de sursaturation ΔC_N (différence entre la concentration en eau dans le liquide au moment du déclenchement de la nucléation à P_N et la solubilité de l'eau dans le liquide à cette pression) de ≈ 0.5 % pds pour la série ATHO, et de seulement 0.15 % pds pour les deux séries avec l'obsidienne Güney Dag.

La nucléation des bulles à faible ΔP_N dans le système rhyolite-magnétite-H₂O implique que les bulles d'eau "mouillent" bien les faces des cristaux de magnétite ($\theta > 90^\circ$; Figure III-18). L'angle de raccordement calculé pour les deux séries avec la composition Güney Dag est égal à $153 \pm 1^\circ$; celui calculé pour la série ATHO est égal à $138 \pm 2^\circ$. Ces valeurs se rapprochent de l'estimation réalisée par Hurwitz et Navon (1994) : $\theta = 158.5^\circ$.

Dans le cas de la nucléation hétérogène des bulles, la valeur de ΔP_N dépend des coefficients associés aux trois interfaces en présence, σ_{SG} , σ_{SL} et σ_{LG} (cf. équation III.15). Pour déduire σ_{LG} de ΔP_N en appliquant la théorie classique de la nucléation, il faudrait avoir des estimations indépendantes pour σ_{SG} et σ_{SL} . Ne disposant pas de telles estimations, je n'ai pu calculer qu'une tension de surface effective, σ_{eff} , pour le système triphasé liquide + cristal + gaz : σ_{eff} est définie comme la valeur de la tension σ_{LG} pour laquelle on aurait nucléation homogène à la même pression que celle observée dans les expériences de nucléation hétérogène. Les valeurs de ΔP_N mesurées dans le système rhyolite-magnétite-H₂O impliquent des tensions de surface effectives très faibles : σ_{eff} est égale à 0.019 N.m⁻¹ pour les deux séries avec la composition Güney Dag et à 0.032 N.m⁻¹ pour la série ATHO.

VI.2.3) NUCLEATION HETEROGENE DANS LE SYSTEME RHYOLITE-HEMATITE-H₂O

La nucléation des bulles dans le système rhyolite-hématite-H₂O, pour une teneur en eau de 6 % pds ($P_{SAT} = 200$ MPa, $T = 800^\circ\text{C}$; Tableau VI-1), nécessite de très forts degrés de sursaturation : $\Delta P_N \approx 135$ MPa, ou en termes de concentration en eau $\Delta C_N \approx 3$ % pds H₂O. Ces niveaux de sursaturation correspondent à une tension de surface effective $\sigma_{eff} \approx 0.081$ N.m⁻¹. En comparaison, la valeur de ΔP_N estimée pour des conditions similaires de saturation mais dans le cas de la nucléation homogène est d'environ 170 MPa et le coefficient de tension de surface σ_{LG} est égal à 0.096 N.m⁻¹. Ces résultats montrent que l'hématite ne favorise que de manière marginale la nucléation des bulles d'eau dans un liquide rhyolitique : en d'autres termes, les bulles d'eau ne mouillent pas les faces de l'hématite ($\theta < 90^\circ$; Figure III-18). L'angle de raccordement θ n'ayant pu être mesuré directement compte tenu de la taille des cristaux, l'estimation a été réalisée à partir du rapport entre les degrés de sursaturation requis dans le cas de la nucléation hétérogène et dans le cas homogène : $\theta \approx 71^\circ$.

Gardner et Denis (2004) ont obtenu des valeurs de ΔP_N pour la nucléation hétérogène des bulles sur l'hématite de 50-70 MPa, donc beaucoup plus faibles que celles que j'ai mesurées. A l'heure actuelle, je ne sais pas quelle est l'origine de ces incohérences. Il y a bien des différences importantes dans les procédures de préparation des verres de départ et de décompression (utilisation de poudre au lieu de cylindres d'obsidienne ; saturation des verres de départ directement à 740-800°C sans étape de fusion/homogénéisation à haute température ; décompression "instantanée" ; etc.) mais elles ne devraient pas modifier le rôle de l'hématite. Il y a cependant une différence morphologique majeure entre notre étude et celle de Gardner et Denis

(2004) : dans nos échantillons, les cristaux ont une forme de tablettes hexagonales et une couleur rouge caractéristiques de l'hématite (Naney, 1983) ; dans les échantillons de Gardner et Denis (2004), les cristaux d'hématite sont des aiguilles de seulement $0.5\ \mu\text{m}$ de large pour une longueur de 10 à $55\ \mu\text{m}$. D'une manière ou d'une autre, il doit y avoir un lien entre cet habitus de l'hématite et les faibles degrés de sursaturation ΔP_N mesurés par Gardner et Denis (2004). Par exemple, la forme en aiguille de l'hématite pourrait être une morphologie hors d'équilibre avec des faces de haute énergie interfaciale, ce qui favoriserait la nucléation des bulles.

VI.2.4) GENERALISATION

Mes séries d'expériences dans les systèmes rhyolite-hématite- H_2O et rhyolite-magnétite- H_2O montrent que l'effet des cristaux sur les conditions de nucléation des bulles d'eau dépend très fortement de la phase cristalline : la magnétite a un effet majeur et réduit de manière très importante la valeur de ΔP_N par rapport au cas de la nucléation homogène ; au contraire, l'hématite a un effet beaucoup plus modeste.

A l'heure actuelle, il existe très peu de mesures expérimentales des angles de raccordement des bulles au contact des cristaux dans les magmas. On sait cependant que les bulles ne mouillent pas les principaux silicates comme le quartz ou le plagioclase. Dans les liquides riches en silice, les bulles d'eau ne mouillent pas les cristaux de quartz (Figure VI-2) : dans l'échantillon QAn10a de Laporte (1994), équilibré 120 hr à 650 MPa-850°C, l'angle de raccordement est égal à 24° (D. Laporte, communication orale). De même, dans les ponces naturelles, les bulles ne mouillent pas les phénocristaux de plagioclase : $\theta < 20^\circ$ selon Hurwitz et Navon (1994). Par conséquent, ces deux phases cristallines ne faciliteront pratiquement pas la formation des bulles : avec $\theta = 24^\circ$, le degré de sursaturation requis pour la nucléation en présence de cristaux de quartz est réduit de moins de 1% par rapport au cas de la nucléation homogène. Hurwitz et Navon (1994) citent un angle de raccordement de 120° pour les bulles au contact de la biotite dans les magmas rhyolitiques ; cependant, leur Figure no. 4 semble plutôt indiquer un angle inférieur à 90° . Par conséquent, il apparaît que seuls les cristaux de magnétite sont vraiment en mesure d'abaisser de manière importante le degré de sursaturation requis pour la nucléation des bulles. La plupart des autres phases cristallines doivent avoir un effet relativement faible, voire négligeable dans le cas du quartz et des feldspaths, sur les conditions de la nucléation. Ainsi, mes séries de décompression dans le système rhyolite-hématite- H_2O donnent une bonne idée de la cinétique de nucléation et de vésiculation dans les magmas naturels dépourvus de magnétite ou contenant une faible densité numérique de cristaux de magnétite.

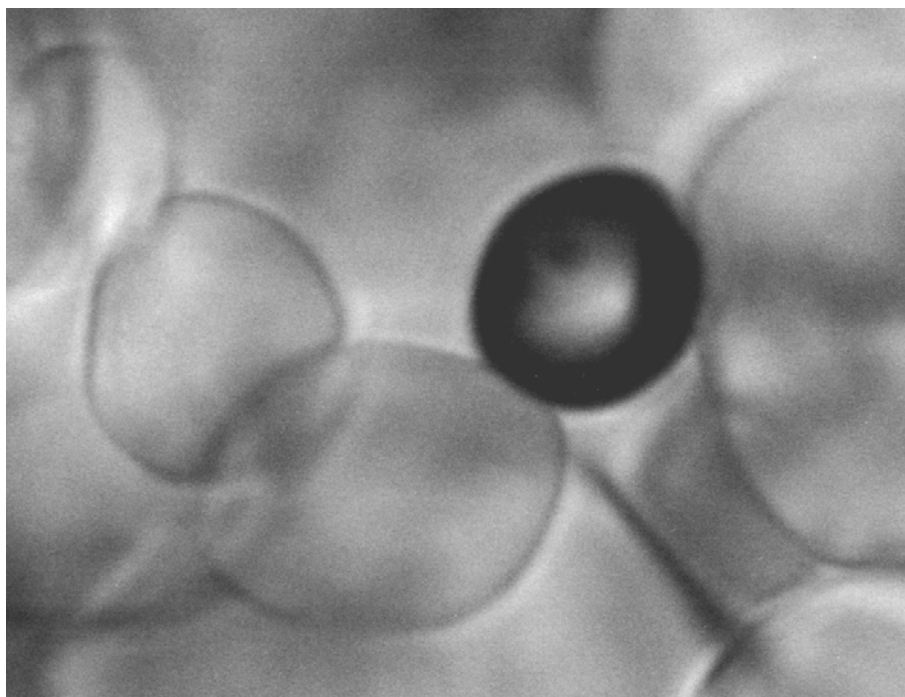


Figure VI-2 : Microphotographie montrant les relations de mouillage entre une bulle d'eau et un grain de quartz dans un liquide siliceux hydraté (microscopie optique, lumière transmise ; largeur de l'image : 14 μm). Echantillon QAn16a dans l'étude de Laporte (1994).

VI.3) DENSITÉS NUMÉRIQUES DE BULLES

Si le taux de décompression du magma n'a pas d'effet significatif sur la pression à laquelle débute la nucléation des bulles, on observe en revanche des variations systématiques des textures avec le taux de décompression $|dP/dt|$. Les expériences de décompression réalisées au cours de cette étude montrent que, dans une série donnée à P_L constant, l'augmentation de $|dP/dt|$ s'accompagne d'une augmentation de la densité numérique de bulles n_{3D} et d'une diminution de la taille des bulles, à vésicularité quasiment constante. Quantitativement les variations observées sont importantes : deux ou trois ordres de grandeur pour n_{3D} et deux ordres de grandeur pour la taille moyenne des bulles pour une multiplication par un facteur 36 de $|dP/dt|$ (de 27.8 à 1000 kPa/s).

Un autre résultat, qui est particulièrement intéressant, est la stabilisation de n_{3D} à une valeur fortement dépendante de $|dP/dt|$ aussi bien dans le cas de la nucléation homogène (Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004), que dans le cas de la nucléation hétérogène (hématite, magnétite ; cette étude). On peut rajouter que cet arrêt de la nucléation est également observé dans le système rhyolite- H_2O - CO_2 . Les densités mesurées en présence d'hématite sont équivalentes ou légèrement supérieures à celles mesurées en nucléation homogène : 5900

vs 5800 mm^{-3} pour $|dP/dt| = 1000 \text{ kPa/s}$, 81 vs 6.6 mm^{-3} pour $|dP/dt| = 27.8 \text{ kPa/s}$. Dans le cas de la magnétite, les densités numériques de bulles dans les deux séries faites avec l'obsidienne Güney Dag sont très supérieures aux précédentes : 13400 mm^{-3} à 1000 kPa/s et 270 mm^{-3} à 27.8 kPa/s ; dans la série ATHO, n_{3D} se stabilise au contraire à une valeur relativement faible par rapport à toutes les autres séries à 1000 kPa/s : 2800 mm^{-3} (Tableau VI-1).

VI.3.1) PARAMÈTRES PHYSIQUES CONTROLANT LA DENSITÉ NUMÉRIQUE DE BULLES

Dans le cas de la nucléation homogène, Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) ont montré que la stabilisation de n_{3D} au cours de la décompression était conforme, qualitativement et quantitativement, aux prévisions théoriques de Toramaru (1995). L'arrêt de la nucléation, qui conduit à la stabilisation de n_{3D} , est dû à une diminution progressive de la distance moyenne entre bulles avec l'augmentation de n_{3D} : à un certain stade, la distance moyenne entre bulles est suffisamment courte pour que la croissance diffusive des bulles suffise à maintenir le degré de sursaturation en eau à un niveau inférieur au seuil requis pour la nucléation de bulles supplémentaires. Dans ce contexte, la densité numérique de bulles en régime stationnaire est contrôlée principalement par les valeurs relatives de la tension de surface du système (σ_{LG}), de la diffusivité de l'eau (D_{H_2O}) et du taux de décompression (Toramaru, 1995, 2006 ; Yamada, 2005). Deux points de vue s'opposent en ce qui concerne les paramètres physiques qui contrôlent la densité numérique de bulles dans le cas de la nucléation hétérogène :

- (1) La stabilisation de n_{3D} s'explique de la même manière que dans le cas de la nucléation homogène et est donc contrôlée par les mêmes paramètres physiques, à savoir la tension de surface effective du système (σ_{eff}), la diffusivité de l'eau et le taux de décompression.
- (2) Le nombre de bulles (n_{3D}) est directement contrôlé par le nombre de cristaux dans le liquide (n_{XL}), ce qui revient à admettre que la nucléation s'arrête une fois que tous les sites disponibles ont servi à former une ou quelques bulles. Cette conception s'appuie sur les études expérimentales de Hurwitz et Navon (1994), Gardner et al. (1999) et Gardner et Denis (2004). Ces études montrent que si l'on compare deux échantillons décompressés de façon similaire, l'un dépourvu de cristaux et l'autre contenant une population d'oxydes, celui comportant une phase cristalline aura une densité de bulles supérieure. De la même façon, ils observent que la densité de bulles augmente avec la densité de cristaux dans le liquide.

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de notre étude dans les systèmes rhyolite-hématite- H_2O et rhyolite-magnétite- H_2O sont très nettement en faveur du premier point de vue (modèle de Toramaru) parce qu'ils montrent systématiquement une très forte corrélation entre

n_{3D} et $|dP/dt|$ et des densités numériques de bulles inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux densités numériques de cristaux. La seule exception concerne les séries d'expériences dans le système rhyolite-magnétite- H_2O avec l'obsidienne Güney Dag comme produit de départ : les verres de départ dans ces deux séries se caractérisent par des densités numériques de cristaux relativement faibles, ce qui est à l'origine d'une cinétique de nucléation particulière qui sera discutée dans la section V.3.3.

Dans le modèle de Toramaru (1995), le système atteint rapidement un régime stationnaire avec une densité numérique de bulles contrôlée par un équilibre entre tension de surface, diffusivité des composants volatils et taux de décompression. Notre série ATHO montre que l'équilibre peut être rompu si l'un de ces trois paramètres physiques varie suffisamment au cours de la décompression, ce qui conduit à une reprise de la nucléation. Dans cette série, la reprise de la nucléation hétérogène se produit entre 80 et 40 MPa et se manifeste par l'apparition d'une seconde population de bulles et par une augmentation d'un facteur 3 de la densité numérique de bulles. Elle serait causée par une baisse de la diffusivité de l'eau due à la diminution importante de la teneur en eau moyenne dans le liquide rhyolitique.

VI.3.2) COMPARAISON DES DENSITÉS NUMÉRIQUES DE BULLES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

Les verres de départ utilisés dans le système rhyolite-hématite- H_2O ont une densité numérique de cristaux égale à $8.7 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$ alors que les densités de bulles se stabilisent à environ 5900 et 81 mm^{-3} pour des taux de décompression de 1000 et 27.8 kPa/s, respectivement. De même, les verres de départ dans la série ATHO contiennent une très forte population de magnétite ($1.86 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$), en comparaison de la densité de bulles en régime stationnaire : 2800 mm^{-3} pour un taux de décompression de 1000 kPa/s (ou 9200 mm^{-3} si l'on prend en compte la deuxième phase de nucléation). Dans ces groupes d'expériences, on a donc systématiquement la relation $n_{XL} \gg n_{3D}$, ce qui est très difficile à réconcilier avec l'hypothèse que la densité numérique de cristaux contrôle la densité numérique de bulles.

Au vu de nos résultats expérimentaux, nous avons testé le modèle de Toramaru (1995, 2006) en comparant les densités numériques calculées avec l'équation III.16 aux densités mesurées dans nos expériences (pour les séries avec $n_{XL} \gg n_{3D}$). Toutes ces densités sont reportées dans la Figure VI-3. On note un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales dans le cas de la nucléation homogène des bulles dans le système rhyolite- H_2O et dans le cas de la nucléation hétérogène des bulles dans le système rhyolite-hématite- H_2O , c'est-à-dire pour les systèmes ayant une tension de surface σ_{LG} ou une tension de surface

effective σ_{eff} élevée. Au contraire, la densité calculée pour la série ATHO (système rhyolite-magnétite- H_2O) est supérieure de presque deux ordres de grandeur à la densité observée en régime stationnaire. Il semble que le modèle fonctionne très bien dans le cas de la nucléation homogène, mais dérive progressivement avec l'apparition de phases facilitant fortement la nucléation dans le magma. Dans tous les cas, le modèle marche bien qualitativement et semi-quantitativement, et montre l'effet prépondérant du taux de décompression sur la densité numérique de bulles dans le magma.

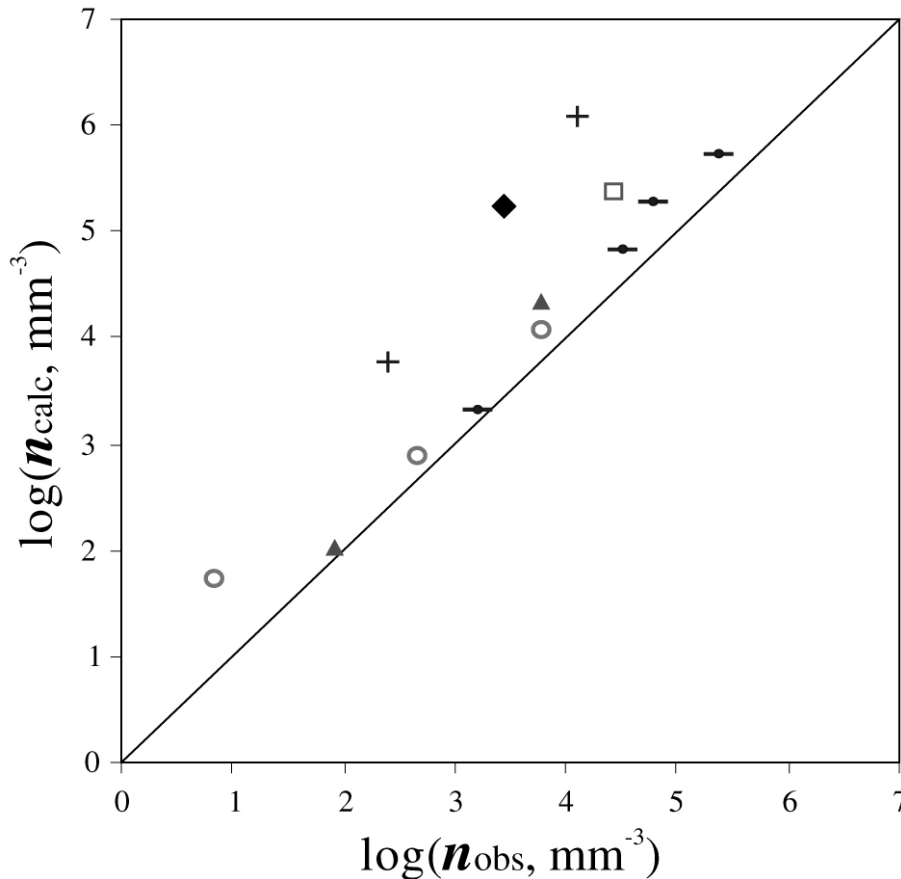


Figure VI-3. Comparaison des densités numériques de bulles observées (n_{obs}) dans les échantillons expérimentaux et calculées (n_{calc}) par le modèle de Toramaru. Système rhyolite-hématite- H_2O : triangles pleins ; système rhyolite-magnétite- H_2O (composition Güney Dag avec $n_{\text{XL}} < n_{3\text{D}}$) : croix ; système rhyolite-magnétite- H_2O (composition ATHO) : losange. Les cercles et le carré correspondent aux études sur la nucléation homogène dans le système rhyolite- H_2O de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) et Mangan et Sisson (2000), respectivement. Les ronds avec la barre d'erreur correspondent à l'étude sur la nucléation hétérogène de Gardner et al. (1999). Les valeurs suivantes ont été utilisées pour le calcul : $C_0 = 4.0 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $P_0 = 2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$, $T = 1173 \text{ K}$, $\sigma = 0.1 \text{ N.m}^{-1}$ et $D = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour Mangan et Sisson (2000) et $C_0 = 4.4 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $P_0 = 2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$, $T = 1098 \text{ K}$, $\sigma = 0.023 \text{ N.m}^{-1}$ et $D = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour Gardner et al. (1999).

VI.3.3) CAS DES SYSTÈMES AVEC UNE FAIBLE DENSITÉ NUMÉRIQUE DE CRISTAUX

Lorsque la densité numérique de cristaux est faible, la densité numérique de bulles pourra éventuellement être fixée par le nombre de cristaux. Nous avons observé ce cas de figure dans les expériences faites dans le système rhyolite-magnétite-H₂O avec des verres de départ préparés à partir de l'obsidienne Güney Dag. Dans ces verres de départ, la magnétite se présente sous la forme d'agrégats de cristaux minuscules : nous n'avons donc pas estimé la densité numérique totale de cristaux, mais la densité numérique efficace (Cf. section IV.1.1.3) : $\approx 300 \text{ mm}^{-3}$. Deux types de comportement ont été observés selon le taux de décompression :

(1) Dans la série à 1000 kPa/s, on observe d'abord une phase transitoire avec nucléation hétérogène des bulles sur les agrégats de magnétite, seulement 15 MPa sous la pression de saturation en eau : durant cette phase, le nombre de bulles correspond globalement à la densité numérique efficace de cristaux : $n_{3D} \approx n_{XL} \approx 300 \text{ mm}^{-3}$. Cependant, compte tenu du taux de décompression élevé, ce nombre de bulles n'est pas suffisant pour empêcher une augmentation importante du degré de sursaturation en eau dans le liquide loin des bulles. Au cours de la décompression, on voit donc la nucléation gagner progressivement l'ensemble de l'échantillon jusqu'à produire à $P_L \leq 150 \text{ MPa}$ une distribution uniforme des bulles avec une densité numérique stationnaire de 13400 mm^{-3} . A ce stade, la densité numérique de bulles ne dépend plus du nombre de cristaux mais plutôt des paramètres sus-cités (taux de décompression, diffusivité de l'eau et tension de surface). Comme dans le cas de la série ATHO, on note que la densité calculée avec l'équation de Toramaru ($1.39 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-3}$; Tableau IV-5) est très supérieure à 13400 mm^{-3} (Figure VI-3).

(2) Dans la série à 27.8 kPa/s, les bulles commencent à nucléer sur les cristaux de magnétite vers 190 MPa et la densité numérique de bulles atteint une valeur stationnaire pratiquement égale à la densité numérique de cristaux, $\approx 300 \text{ mm}^{-3}$, dès $P_L = 179.6 \text{ MPa}$. Mais avec seulement quelques centaines de bulles par mm^3 le degré de sursaturation en eau ne peut pas être maintenu en dessous de 0.15 % pds, la valeur critique requise pour la nucléation hétérogène d'une bulle sur un cristal de magnétite. Comme le taux de décompression est relativement faible, l'augmentation du degré de sursaturation loin des bulles reste modeste : il atteint seulement 0.5 % pds dans l'échantillon trempé à 140 MPa ce qui est loin d'être suffisant pour activer un mécanisme de nucléation homogène des bulles. Cette série expérimentale est donc la seule dans laquelle la densité numérique de bulles est contrôlée par la densité numérique de cristaux.

En résumé, on peut considérer que dans le cas général la densité numérique de bulles dans les magmas en cours d'ascension n'est pas contrôlée par la densité numérique de cristaux.

Considérons un système composé d'un liquide rhyolitique saturé en eau et contenant n_{XL} cristaux par mm^3 , la nucléation hétérogène des bulles sur les cristaux se produisant pour un degré de sursaturation en eau ΔC_{N1} inférieur au degré de sursaturation requis pour la nucléation homogène, ΔC_{N2} . Au cours de la décompression, on assistera d'abord à un événement de nucléation hétérogène. Si n_{XL} est très grand (ce qui n'est probablement pas un cas réaliste en ce qui concerne la magnétite), la nucléation continuera jusqu'à ce que les bulles soient assez nombreuses pour maintenir un degré de sursaturation en eau $\leq \Delta C_{N1}$: la nucléation s'arrêtera alors même si beaucoup de cristaux n'ont pas servi de site de nucléation. C'est ce que l'on a observé et illustré dans la série sur l'hématite à 27.8 kPa/s. Dans cette série, la nucléation s'arrête alors que seulement 1 cristal sur 10000 a servi de site de nucléation ($n_{3D} \approx 81 \text{ mm}^{-3}$ vs $n_{XL} \approx 8.7 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$). Les mesures de teneurs en eau par spectrométrie FTIR montrent que cette faible densité numérique de bulles suffit à faire chuter brutalement le degré de sursaturation de 3 à 1 % pds H_2O au moment de la nucléation, puis à le maintenir à $\approx 1 \%$ au cours de la décompression (Figure III-14).

Si l'on considère maintenant le cas d'une valeur de n_{XL} petite, tous les cristaux vont être utilisés pour la nucléation, mais la densité numérique de bulles résultante, de l'ordre de n_{XL} , sera insuffisante pour maintenir le degré de sursaturation en dessous de ΔC_{N1} : le degré de sursaturation va augmenter au cours de la décompression et éventuellement atteindre ΔC_{N2} , d'où un deuxième événement de nucléation avec une densité numérique totale de bulles contrôlée par un équilibre entre tension de surface, diffusivité de l'eau et taux de décompression.

VI.3.4) COMPARAISON AVEC LES DENSITÉS DE BULLES DANS LES PONCES NATURELLES

La très bonne corrélation entre n_{3D} et $|dP/dt|$ dans les expériences suggère que la densité numérique de bulles dans les ponces naturelles pourrait être utilisée comme un marqueur de la vitesse d'ascension du magma. Dans la Figure VI-4, les densités numériques de bulles expérimentales ont été reportées en fonction du taux de décompression dans un repère log-log. Si l'on extrapole les données expérimentales aux taux de décompression caractéristiques des magmas naturels — -0.025 à -25 kPa/s (c'est-à-dire, des vitesses d'ascension de 1 mm/s à 1 m/s ; Rutherford et Gardner, 2000) — on obtient des valeurs de n_{3D} allant 10^{-3} à 10^3 mm^{-3} . Ces valeurs sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux densités de 10^2 à 10^7 bulles/ mm^3 mesurées dans les ponces naturelles (Figure VI-4), ce qui semble constituer un obstacle majeur à toute application velocimétrique. Ces densités correspondraient, toujours par extrapolation des

résultats expérimentaux, à des taux de décompression irréalistes de 25 kPa/s à environ 250000 kPa/s (soit des vitesses d'ascension de 1 m/s à 10000 m/s).

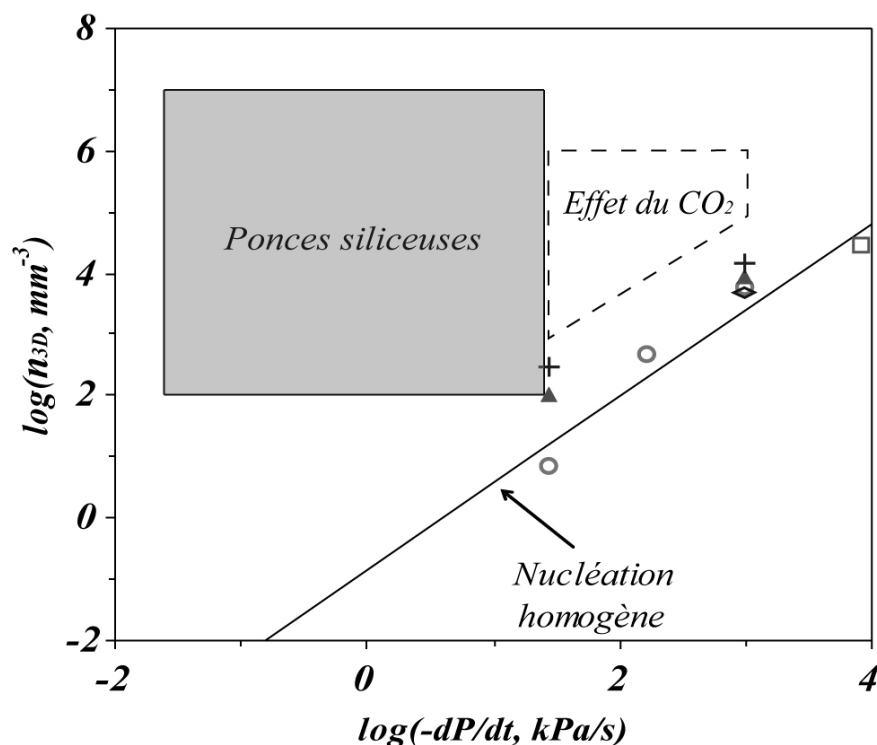


Figure VI-4. Diagramme montrant les densités numériques de bulles (n_{3D}) dans les échantillons expérimentaux en fonction du taux de décompression ($-dP/dt$). Les triangles pleins correspondent aux densités dans le système rhyolite-hématite- H_2O ; les croix au système rhyolite-magnétite- H_2O (composition Güney Dag) ; le losange au système rhyolite-magnétite- H_2O (composition ATHO). Les cercles et le carré correspondent aux études sur la nucléation homogène dans le système rhyolite- H_2O de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004) et Mangan et Sisson (2000), respectivement. La zone en tirets annotée "effet du CO_2 " recouvre les valeurs extrêmes de densités que j'ai mesurées dans le système rhyolite- H_2O - CO_2 . La ligne annotée "Nucléation homogène" est la droite de régression ajustée sur les données dans le système rhyolite- H_2O . La boîte annotée "ponces siliceuses" montre les gammes typiques de taux de décompression des magmas acides à intermédiaires (-0.025 à -25 kPa/s) et les densités numériques de bulles mesurées dans les ponces naturelles (de 10^2 à 10^7 mm^{-3}).

Pour réconcilier les expériences et les observations naturelles, il faut noter que les échantillons expérimentaux sont trempés à relativement haute pression alors que les ponces naturelles sont décompressées jusqu'à la pression atmosphérique. Ainsi, mes ponces synthétiques présentent des distributions de taille de bulles unimodales synonymes d'un unique événement de nucléation, tandis que les ponces naturelles montrent des distributions bi- voire tri-modales (Figure VI-5 ; Klug et Cashman, 2002 ; Formenti et Druitt, 2003). Les textures naturelles

nécessitent d'invoquer au moins un deuxième événement de nucléation pour expliquer à la fois les fortes valeurs de n_{3D} et les distributions de taille bimodales. Si l'on recalcule la distribution de taille de la Figure VI-5 en terme de densité numérique de bulles, on obtient une densité numérique totale de $\approx 10^7 \text{ mm}^{-3}$ alors que la densité numérique de grosses bulles (0.3 à 4 mm) est de seulement 10 mm^{-3} . Dans ces conditions, la population de grosses bulles pourrait correspondre à l'unique événement de nucléation, mis en évidence dans nos charges expérimentales, et se formerait lors de l'ascension du magma à la base du conduit volcanique : d'après la Figure VI-4, une densité numérique de 10 mm^{-3} correspond à un taux de décompression compris entre 1 et 10 kPa/s en valeur absolue, soit une vitesse d'ascension de l'ordre de 0.1 m/s.

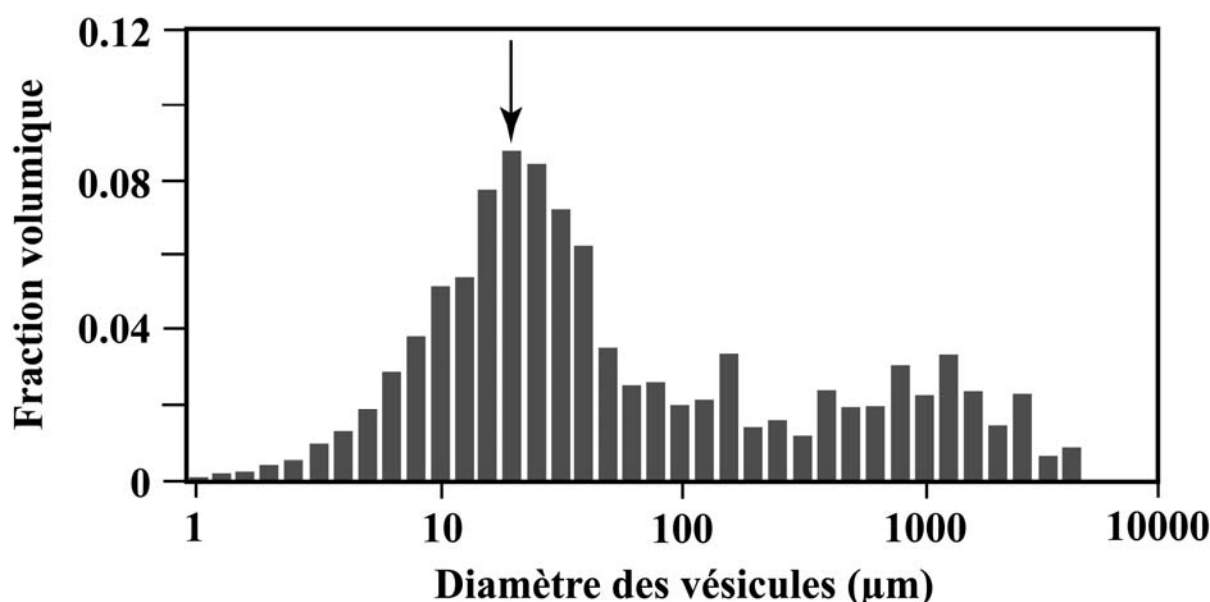


Figure VI-5. Distribution de taille de bulles dans une ponce du Mount Mazama, Crater Lake, Oregon (Klug et al., 2002). Notez que la distribution n'est pas exprimée en densité numérique de bulles mais en fraction volumique en fonction de la classe de taille. La flèche indique la population très dense de petites bulles (quelques dizaines de μm).

La deuxième population dans la Figure VI-5, qui est classique dans les ponces naturelles, est caractérisée par une énorme densité (10^5 - 10^7 mm^{-3}) de petites bulles (quelques dizaines de μm). Je n'ai jamais observé dans les expériences une seconde phase de nucléation produisant une densité numérique de bulles aussi élevée (dans le cas de la reprise de nucléation dans la série ATHO, la densité numérique de bulles est seulement multipliée par un facteur 3). La seconde phase de nucléation enregistrée dans les ponces naturelles est probablement liée à l'accélération et à la décompression très rapide qui précèdent et qui accompagnent la fragmentation du magma

dans le conduit. Dans leurs simulations numériques de l'ascension et de la vésiculation des magmas, Massol et Koyaguchi (2005) ont mis en évidence un deuxième événement de nucléation juste en dessous du niveau de fragmentation.

VI.4) IMPLICATIONS VOLCANOLOGIQUES

Les principaux résultats de mes travaux et leurs implications volcanologiques peuvent se résumer en six points :

(1) En fonction de l'absence ou de la présence de cristaux et en fonction de la nature des phases cristallines, les pressions de sursaturation ΔP_N en eau requises pour la nucléation des bulles peuvent varier de seulement quelques dizaines de MPa à plus de 150 MPa. Dans l'état actuel des connaissances, la seule phase capable d'abaisser très fortement ΔP_N est la magnétite. Pour des phases comme le quartz ou le plagioclase, les pressions de nucléation sont pratiquement identiques à celles de la nucléation homogène.

(2) Qualitativement, les cinétiques de nucléation homogène et hétérogène des bulles sont similaires. Elles se caractérisent par des pics de nucléation de courte durée, suivis par une stabilisation de la densité numérique de bulles. L'arrêt de la nucléation est dicté par un équilibre entre trois paramètres principaux : (i) le taux de décompression qui génère et entretient la sursaturation en eau dans le magma ; (ii) les coefficients de tension de surface σ qui contrôlent le degré de sursaturation en volatils que peut supporter le liquide silicaté sans nucléer de bulles ; et (iii) les coefficients de diffusion D des espèces volatiles qui déterminent la cinétique de croissance diffusive des bulles. Plus $|dP/dt|$ est élevé ou plus σ ou D sont faibles, plus la densité numérique de bulles en régime stationnaire est grande.

(3) En règle générale, la densité numérique de bulles dans le cas de la nucléation hétérogène n'est pas contrôlée par la densité numérique de cristaux. Lorsqu'il se produit, ce cas de figure doit correspondre à un régime transitoire : par exemple, si un magma contient quelques cristaux de magnétite dispersés, on aura bien un événement de nucléation à haute pression donnant un petit nombre de bulles, mais il sera suivi à plus basse pression par un deuxième pic de nucléation avec une densité numérique de bulles contrôlée par les trois paramètres physiques listés au point no. 2.

(4) Même dans le cas d'un retard important à la nucléation, le degré de sursaturation en volatils dans le liquide chute très rapidement dès que la pression de nucléation est franchie, puis se stabilise à une valeur faible, ce qui signifie que le dégazage se fait dans des conditions proches de l'équilibre. On assiste à une sorte d'autorégulation du système qui compense une vitesse

d'ascension élevée par la nucléation d'un plus grand nombre de bulles, de telle sorte que le degré de sursaturation en volatils dans le magma semble être peu ou pas sensible à la vitesse de remontée du magma.

(5) L'ascension des magmas acides dans les conduits volcaniques doit s'accompagner de deux événements de nucléation principaux : un événement "profond" qui intervient à plus ou moins grande profondeur dans le conduit en fonction des phases cristallines présentes et qui est à l'origine d'une population de grosses bulles peu nombreuses (10^{-3} à 10^3 mm^{-3}) dans les ponces naturelles ; un événement "superficiel" qui se produit au niveau de la zone de fragmentation et qui est à l'origine d'une multitude de bulles minuscules. Si le magma contient quelques cristaux de magnétite dispersés, l'événement dit "profond" pourra se subdiviser en deux, avec une phase précoce liée à la nucléation hétérogène sur magnétite, et une phase plus tardive liée à la nucléation hétérogène sur les autres phases minérales ou à la nucléation homogène des bulles.

(6) La très forte corrélation entre n_{3D} et $|dP/dt|$ observée dans les expériences suggère que la densité numérique de bulles dans une ponce est un marqueur de la vitesse d'ascension du magma. Les considérations détaillées plus haut montrent cependant que cet outil de vélocimétrie doit être appliqué avec précaution. Premièrement, seul l'événement de nucléation profond a été simulé actuellement : il faut donc pouvoir identifier et isoler dans la ponce naturelle la population de bulles correspondant à cet événement et estimer sa densité numérique. Deuxièmement, il n'est pas encore démontré que l'événement de nucléation superficiel obéisse aux mêmes lois physiques dans la mesure où cet événement n'a pas encore été reproduit expérimentalement.

VI.5) PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Les études expérimentales sur la nucléation des bulles dans les magmas rhyolitiques ont permis d'améliorer les connaissances sur le processus d'exsolution des volatils. Elles ouvrent de nouvelles perspectives de recherche que nous énumérons brièvement.

VI.5.1) ÉTUDES DES PONCES NATURELLES

Une étude plus approfondie des textures des ponces naturelles est nécessaire, avec notamment l'estimation des densités numériques des cristaux (n_{XL}) présents dans le verre, et plus particulièrement des oxydes comme la magnétite. De la même façon, il serait intéressant de déterminer les densités numériques de grosses bulles dans des ponces naturelles issues d'éruptions pliniennes dont les vitesses d'ascension sont connues, et de les comparer aux

prévisions basées sur les études expérimentales (Figure VI-4). Le but est d'établir un modèle de vélocimétrie permettant de réaliser des estimations de la vitesse d'ascension des magmas à partir de l'analyse texturale des ponces naturelles.

VI.5.2) EXPERIMENTATION

Pour une meilleure compréhension des éruptions explosives mais également pour des raisons techniques, la grande majorité des travaux expérimentaux sur la nucléation des bulles dans les magmas ont été réalisés dans des systèmes très riches en silice. L'adaptation d'un système de décompression programmée à un autoclave à chauffage interne permettrait de travailler à des températures $\geq 900-1000^{\circ}\text{C}$ et donc d'étendre les études aux compositions dacitiques, andésitiques voire basaltiques. L'intérêt serait de déterminer la cinétique de nucléation dans ces compositions plus basiques, et en particulier d'analyser le comportement de la densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression. Les premières études publiées tendent à montrer que les degrés de sursaturation très élevés requis pour la nucléation des bulles sont spécifiques aux magmas hyper-siliceux.

Des questions restent en suspens dans les systèmes rhyolitiques. Les résultats acquis en nucléation hétérogène montrent que les relations de mouillage des bulles dans les systèmes triphasés liquide + cristal + gaz varient de manière très importante en fonction de la phase cristalline. Une étude systématique de ces relations de mouillage doit être envisagée. Pour cela, les angles de raccordement des bulles sur les substrats cristallins pourraient être déterminés avec précision sur des monocristaux en faisant varier la composition de la phase volatile.

La nucléation homogène d'une phase volatile mixte $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ est un processus important car l'eau et le dioxyde de carbone sont les deux composants volatils majeurs des magmas. Suite aux difficultés expérimentales rencontrées dans mon étude du système rhyolite- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, j'ai proposé à la fin du chapitre V une stratégie de recherche qu'il serait intéressant de mettre en œuvre. Cette étude m'a permis de montrer que le CO_2 affecte de manière importante la nucléation des bulles et plus particulièrement les densités numériques de bulles. Cela souligne l'intérêt d'étudier d'autres composés volatils comme le soufre ou le chlore afin de déterminer leur effet sur les conditions et les textures de nucléation.

Enfin, j'ai mis en évidence la différence énorme entre les densités de bulles expérimentales et celles mesurées dans les ponces naturelles. Il serait intéressant de reproduire expérimentalement la deuxième phase de nucléation supposée se produire en relation avec l'accélération du magma au niveau de fragmentation, afin d'identifier les conditions nécessaires

pour produire des densités numériques de bulles aussi élevées que 10^7 mm^{-3} . Pour cela, des expériences de décompression à taux variable pourraient être menées pour simuler l'accélération du magma dans le conduit et ainsi, se rapprocher de l'évolution naturelle.

VI.5.3) MODELISATION

Nous avons démontré que le modèle de Toramaru (1995, 2006) explique bien qualitativement et quantitativement les observations expérimentales dans les systèmes rhyolite- H_2O et rhyolite-hématite- H_2O . Cependant dans les systèmes caractérisés par une faible tension de surface effective comme rhyolite-magnétite- H_2O , les densités numériques prévues par ce modèle sont très supérieures aux densités expérimentales. Comme il y a d'importantes applications vélocimétriques en jeu, il serait intéressant de rechercher la signification de cette dérive, et en particulier de vérifier si le paramètre "tension de surface" est pris en compte correctement dans l'expression de Toramaru. Dans la même veine, il serait utile de faire la synthèse des modèles de nucléation des bulles dans les systèmes à 2 composés volatils, et d'identifier les développements théoriques nécessaires pour permettre le calcul des pressions de nucléation ou des densités numériques de bulles dans des systèmes tels que rhyolite- H_2O - CO_2 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Ancey, M., Bastenaire, F. and Tixier, R., 1978. Application des methodes statistiques en microanalyse, microscopie électronique à balayage, Maurica F., Meny L., Tixier R. ed. Les éditions du Physiciens, Orsay, p.323-347.
- Anderson, A.T.Jr., Newman, S., Williams, S.N., Druitt, T.H., Skirius, C. and Stolper, E.D., 1989. H₂O, CO₂, Cl and gas in plinian and ash-flow Bishop rhyolite, *Geology*, v.17, p.221-225.

B

- Bagdassarov, N., Dorfman, A. and Dingwell, D.B., 2000. Effect of alkalis, phosphorus and water on the surface tension of haplogranite melt, *Am. Mineral.*, v.85, p.33-40.
- Bakker, R.J., 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties, *Chemical. Geol.*, v.194, p.3-23.
- Batum, A., 1978. Geology and petrography of Acigöl and Güllüdag volcanics at southwest of Nevsehir (Central Anatolia/Turkey). *Yerbilimleri* (Publication of Institute of Earth Sciences of Hacettepe University), p.50-69 (in Turkish).
- Blake, S., 1984. Volatile oversaturation during the evolution of silicic magma chambers as an eruption trigger, *J. Geophys. Res.*, v.89, p.8237-8244.
- Blank, J.G., Stolper, E.M. and Zhang, Y., 1991. Diffusion of CO₂ in rhyolitic melt, *Eos Trans. Am. Geophys. Un.*, v.72, p.312 (abstract).
- Boettcher, A.L et Kerrick, D.M., 1971. Temperature calibration in cold-seal pressure vessels, In *Research techniques for high pressures and high temperatures*, Ulmer, G ed. Springer, Berlin, chap. 6.
- Bottinga, Y. and Javoy, M., 1990a. Mid-Ocean Ridge Basalt Degassing : Bubble Nucleation, *J. Geophys. Res.*, v.95, n°B4, p.5125-5131.

C

- Carmichael, I.S.E., 1991. The redox states of basic and silicic magmas : a reflection of their source regions ?, *Contrib. Mineral. Petrol.*, v.106, p.129-141.
- Cashman, K.V., Mangan, M.T., 1994. Physical aspects of magma degassing II. Constraints on vésiculation processes from textural studies of eruptive products, Dans : Carroll M.R., Holloway J.R. (Eds), *Volatiles in magmas*, v.30, Mineral. Soc. of Am., Rev. Mineral. p.447-478.
- Chou, I-M., 1986. Permability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures, *Amer. Jour. Sci.*, v.286, p.638-658.
- Coombs, M.L., Gardner, J.E., 2001. Shallow-storage conditions for the rhyolite of the 1912 eruption at Novarupta, Alaska, *Geology*, v.29, p.775-778.

D

- Debenedetti P.G., 1996. *Metastable liquids, concepts and principles*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 411 pp.
- De Jonghe, C., 2001. Simulation expérimentale de la remontée d'un magma rhyolitique : application à la nucléation des bulles, Mémoire de DEA, Université Blais Pascal, UFR Sciences, Clermont-Ferrand, 50 p.
- De Lapparent, A., 1883. *Traité de Géologie*, Librairie F. Savy, 1280 p.
- Druitt, T.H., Brenchley, P.J., Gökten, Y.E. and Francaviglia, V., 1995. Late Quaternary rhyolitic eruptions from Acigöl Complex, central Turkey, *J. Geol. Soc. Lon.*, v.152, p. 655-667.

E

- Edgar, A.D., 1973. *Experimental Petrology, Basic principles and techniques*, Clarendon Press, Oxford, 217 p.
- Eichelberger, J.C., Carrigan, C.R., Westrich, H.R. and Price, R.H., 1986. Non-explosive silicic volcanism, *Nature*, v.323, p.598-602.
- Epel'baum, M.B., Bababashov, I.W. and Salova, T.P., 1973. Surface tension in felsic magmatic melts at high temperatures and pressures, *Geokhimiya*, v.3, p.461-464.
- Eugster, H.P. and Wones, D.R., 1962. Stability relations of the ferruginous biotite, annite, *J. Petrol.*, v.3, p.82-125.

Eugster, H.P. and Skippen, G.B., 1967. Igneous and metamorphic reactions involaving gas equilibria, Dans : *Researches in geochemistry*, vol.2, P. H. Abelson (eds.), John Wiley and Sons, New York, Inc., p.493-520.

F

Formenti, Y., 2002. Etude de la production et de la mobilité des écoulements pyroclastiques à Montserrat (Antilles), Thèse de troisième cycle, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, 306p.

Formenti, Y. and Druitt, T.H., 2003. Vesicule connectivity in pyroclasts and implications for the fluidisation of fountain-collapse pyroclastic flows, Montserrat (West Indies), *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.244, p.561-574.

Fogel, R.A. and Rutherford, M.J., 1990. The solubility of carbon dioxide in rhyolitic melts: a quantitative FTIR study, *Am. Mineral.*, v.75, p.1311-1326.

G

Gaillard, F., Pichavant, M., Mackwell, S., Champallier, R., Scaillet, B. and McCammon, C., 2003. Chemical transfer during redox exchanges between H₂ and Fe-bearing silicate melts, *Am. Mineral.*, v.88, p.308-315.

Gardner, J.E., Coombs, M.L., 1999. Magma storage conditions for the rhyolite of the 1912 eruption of Katmai national park, Alaska, Abstract of the AGU fall meeting conference, p. F1105.

Gardner, J.E., Hilton, M. and Carroll, M.R., 1999. Experimental constraints on degassing of magma : isothermal bubble growth during continuous decompression from high pressure, *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.168, p.201-218.

Gardner, J.E. and Denis, M.H., 2004. Heterogeneous bubble nucleation on Fe-Ti oxide crystals in high-silica rhyolitic melts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.68, p.3587-3597, DOI 10.1016/j.gca.2004.02.021).

Gardner, J.E., 2007. Heterogeneous bubble nucleation in highly viscous silicate melts during instantaneous decompression from high pressure, *Chem. Geol.*, v.236, p.1-12.

H

Haar, L., Gallagher, J. and Kell, G.S. 1984. NBS/NRS steam tables. Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units, Hemisphere Pub, Washington, 320 p.

- Higgins, M.D., 2000. Measurement of Crystal Size Distributions, *Am. Min.*, v.85, p. 1105-1116.
- Higgins, M.D., 2002. Closure in crystal size distributions (CSD), verification of CSD calculations, and the significance of CSD fans, *Am. Min.*, v.87, p. 171-175.
- Hirth, J.P., Pound, G.M. and StPierre, G.R., 1970. Bubble nucleation, *Met. Trans.*, v.1, p.939-945.
- Holloway, J.R., 1971. Internally heated pressure vessels, Dans : Research techniques for high pressure and high temperature, Ulmer G.C. (eds), Springer-Verlag, New York, p.217-258.
- Holloway, J.R. and Woods, B.L., 1988. Simulating the Earth. Experimental geochemistry, Unwin Hyman, Boston, 196 p.
- Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D.B. and Johannes, W., 1995. H₂O solubility in haplogranitic melts : Compositional, pressure, and temperature dependence, *Am. Min.*, v.80, p. 94-108.
- Houghton, B.F. and Wilson, C.J.N., 1989. A vesicularity index for pyroclastic deposits, *Bull. Volcanol.*, v.51, p.451-462.
- Hurwitz, S. and Navon, O., 1994. Bubble nucleation in rhyolitic melts : Experiments at high pressure, temperature and water content, *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.122, p.267-280.
- Huebner, J.S., 1971. Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures, Dans : Research techniques for high pressures and high temperatures, Ulmer, G.C. (eds), Springer-Verlag, New York, p.123-177.
- Hunt, J.B. and Hill, P.G., 2001. Tephrological implications of beam size-sample size effects in electron microprobe analysis of glass shards, *J. Quarter. Qsci*, v.16, p.105-117.

I

- Innocenti, F., Manetti, P., Mazzuoli, R., Pasquaré, G. and Villari, L., 1982. Anatolia and north-western Iran, Dans : Thorpe, R.S. (Ed.), *Andesites*, Wiley, New York, p.327-349.

J

- Jaupart, C., 1996. Physical models of volcanic eruptions, *Chem. Geol.*, v.128, p.217-227.
- Jonasson, K., 1994. Rhyolite volcanism in the Krafla central volcano, north-east Iceland, *Bull. Volcanol.*, v.56, p.516-528.

Johnson, M.C. and Rutherford, M.J., 1989. Experimentally determined conditions in the Fish Canyon Tuff, Colorado, magma chamber, *J. Petrology*, v.30, p.711-737.

Johnson, M.C., Anderson, Jr, A.T. and Rutherford, M.J., 1994. Pre-eruptive volatile contents of magmas, Dans : Carroll M.R., Holloway J.R. (Eds), *Volatiles in magmas*, v.30, Mineral. Soc. of Am., Rev. Mineral. p.281-323.

Josso, E. et Chavenard, P. 1964. Alliages de Nickel, Dans : Masson et Cie (Eds), *Nouveau traité de chimie minérale – Alliages métalliques*, sous la direction de Paul Pascal, Tome XX, 3^{ème} fascicule.

K

Kerrick, DM, 1987. Cold-seal systems, Dans : *Hydrothermal experimental techniques*, G.C. Ulmer and H.L. Barnes (Eds), Wiley, New York, p.293-323.

Klug, C., Cashman, K.V. and Bacon, C.R., 2002. Structure and physical characteristics of pumice from the climactic eruption of Mount Mazama (Crater Lake), Oregon, *Bull. Volcanol.*, v.64, p.486-501 (DOI 10.1007/s00445-002-0230-5).

Klug, C., Cashman K.V., 1994. Vesiculation of May 18, 1980, Mount St. Helens magma, *Geology*, v.22, p.468-472.

L

Laporte, D., 1994. Wetting behaviour of partial melts during crustal anatexis : the distribution of hydrous silicic melts in polycrystalline aggregates of quartz, *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.116, p.486-499.

Laporte, D., Mourtada-Bonnefoi, C. and Cacault, P., 2000. Homogeneous bubble nucleation in a rhyolitic liquid : the effect of magma ascent rate, *J. Conf. Abs.*, vol.5, p.62 (EMPG VIII, Bergame).

Lasaga, A.C., 1998. *Kinetics theory in Earth sciences*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 811 p.

Levieux, G., Arnaud, J., Avard, G., Bennati, L., Chávez, J.A., Cluzel, N., Cruz, V., Finizola, A., Fournier, N., Gonzales, K., Lacarin, M., Llerena, P., Macedo, O., Moreau, M., Nave, A., Nave, R., Scholl, P.G., Taco, J., Taïpe, E., Thouret, J.C., Zezenarro, W., Volcanic risk mitigation and sustainable development. Application to Misti and Ubinas volcanoes in south Peru, Abstract of Cities on volcanoes 4 , Quito, Ecuador, January 23-27th 2006.

Lowenstern, J.B., 1994. Dissolved volatile concentrations in an ore-forming magma, *Geology*, v.22, p.893-896.

M

- Macdonald, R., Smith, R.L. and Thomas, J.E., 1992. Chemistry of subalkalic silicic obsidians, US Geol. Surv. Prof. paper 1523.
- Mangan, M.T. and Cashman, K.V., 1996. The structure of basaltic scoria and reticulate and interferences for vesiculation, foam formation and fragmentation in lava fountain, J. Volcanol. Geotherm. Res., v.73, p.1-18.
- Mangan, M.T. and Sisson, T., 2000. Delayed, disequilibrium degassing in rhyolite magma : decompression experiments and implications for explosive volcanism, Earth Planet. Sci. Lett., v.183, p.441-455.
- Mangan, M.T., Sisson, T.W. and Hankins, W.B., 2004. Decompression experiments identify kinetics controls on explosive silicic eruptions, Geophys. Res. Lett., v.31, L08605, (DOI 10.1029/2004GL019509).
- Mangan, M.T. and Sisson, T., 2005. The evolution of melt-vapor surface tension in silicic volcanic systems : Experiments with hydrous melts, J. Geophys. Res., v.110, B1, p.9.
- Martel, C., Pichavant, M., Bourdier, J.-L., Traineau, H., Holtz, F. and Scaillet, B., 1998. Magma storage conditions and control of eruption regime in silicic volcanoes: Experimental evidence from Mt. Pelée, Earth Planet. Sci. Lett., v.156, p.89-99.
- Martel, C. and Schmidt, B.C., 2003. Decompression experiment as an insight into ascent rate of silicic magmas, Contrib. Mineral. Petrol., v.144, p.397-415 (DOI 10.1007/s00410-002-0404-3).
- Martel, C., Raddadi Ali, A., Poussineau, S., Gourgaud, A. and Pichavant, M., 2006. Basalt-inherited microlites in silicic magmas : Evidence from Mount Pelée (Martinique, French West Indies), Geology, v.34, p.905-908.
- Marziano, G.I., Schmidt, B.C. and Dolfi, D., 2007. Equilibrium and disequilibrium degassing of phonolitic melt (Vesuvius AD 79 “white pumice”) simulated by decompression experiments, J. Volcanol. Geotherm. Res., v.161, p.151-164.
- Massol, H. and Koyaguchi, T., 2005. The effect of magma flow on nucleation of gas bubbles in a volcanic conduit, J. Volcanol. Geotherm. Res., v.143, p.69-88.
- Mastin, L.G., 2005. The controlling effect of viscous dissipation on magma flow in silicic conduits, J. Volcanol. Geotherm. Res., v.143, p.17-28.
- Mourtada-Bonnefoi, 1998. Volcanologie physique : dynamique thermochimique des chambres magmatiques et vésiculation des magmas rhyolitiques, Thèse de troisième cycle, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, 209p.
- Mourtada-Bonnefoi, C.C. and Laporte, D., 1999. Experimental study of homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas, Geophys. Res. Lett., v.26, p.3505-3508.

Mourtada-Bonnefoi, C.C. and Laporte, D., 2002. Homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas : an experimental study of the effect of H₂O and CO₂, *J. Geophys. Res.*, v.107, (10.1029/2001JB000290).

Mourtada-Bonnefoi, C.C. and Laporte, D., 2004. Kinetics of bubble nucleation in rhyolitic melt : an experimental investigation of the effect of ascent rate, *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.218, p.521-537.

N

Naney, M.T., 1983. Phase equilibria of rock-forming ferromagnesian silicates in granitic systems, *Amer. J. Sci.*, v.283, p.993-1033.

Navon, O. and Lyakhovsky, V., 1998. Vesiculation processes in silicic magmas, in: J.S. Gilbert, R.S.J. Sparks (Eds.), *The Physics of Explosive Volcanic Eruptions*, *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, v.145, p.27-50.

Newman, S., Stolper, E.M. and Epstein, S., 1986. Measurement of water in rhyolitic glasses : Calibration of an infrared spectroscopic technique, *Am. Mineral.*, v.71, p.1527-1541.

O

Orsi, G., Gallo, G., Heiken, H., Wohletz, K., Yu, E. and Bonani, G., 1992. A comprehensive study of pumice formation and dispersal : the Cretaio Tephra of Ischia (Italy), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v.53, p.329-354.

P

Papale, P., 1999. Modeling of the solubility of a two-component H₂O + CO₂ fluid in silicate liquids, *Am. Mineral.*, v.84, p.477-492.

Polacci, M., Papale, P. and Rosi, M., 2001. Textural heterogeneities in pumices from the climactic eruption of Mount Pinatubo, 15 June 1991, and implications for magma ascent dynamics, *Bull. Volcanol.*, v.63, p.83-97 (DOI 10.1007/s004450000123).

Proussevitch, A.A., Sahagian, D.L. and Anderson, A.T., 1993. Dynamics of diffusive bubble growth in magmas: Isothermal case, *J. Geophys. Res.*, v.98, p.22283-22307.

Pyle, D.M. and Pyle, D.L., 1995. Bubble migration and the initiation of volcanic eruptions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v.64, p.227-232.

R

Radadi Ali, A., 2005. Décompression expérimentale des magmas de la Montagne Pelée, Mémoire de DEA, Université d'Orléans, UFR sciences, 50 p.

Rutherford, M.J., 1985. The May 18, 1980, eruption of mount St. Helens. 1. Melt composition and experimental phase equilibria, v.90, p. 2929-2947.

Rutherford, M.J. and Gardner, J.E., 2000. Rates of magma ascent, Dans: Encyclopedia of volcanoes, H.S. Sigurdsson (ed.), Academic San Diego, Calif., p. 207-218.

S

Saemundsson, K., 1991. Geology of the Krafla system, in : Gardarsson A., Einarsson A. (Eds) *Natura Myvatns, Hid Islenska Natturufraedifelag*, Reykjaví, p.25-95 [in Icelandic].

Saltikov, S.A., 1967. The determination of the size distribution of particles in opaque material from a measurement of the size distributions of their sections, In H. Elias, *Proceedings of the Second International Congress for Stereology* (Eds), Springer-Verlag, Berlin, p. 163-173.

Scaillet, B., and Evans, B.W., 1999. The 15 June 1991 eruption of mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P - T - fO_2 - fH_2O conditions of the dacite magma, *J. Petrol.*, v.40, p.381-411.

Silver, L.A., Ihinger, P.D. and Stolper, E.M., 1990. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses, *Contrib. Mineral. Petrol.*, v.104, p.142-162.

Sparks, R.S.J., 1978. The dynamics of bubble formation and growth in magmas : a review and analysis, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v.3, p.1-37.

Sparks, R.S.J. and Brazier, S., 1982. New evidence for degassing processes during explosive eruptions, *Nature*, v.295, p.218-220.

Sparks, R.S.J., Barclay, J., Jaupart, C., Mader, H.M., Phillips J.C. 1994. Physical aspects of magma degassing I. Experimental and theoretical constraints on vésiculation, in : Carroll M.R., Holloway J.R. (Eds), *Volatiles in magmas*, v.30, Mineral. Soc. of Am., Rev. Mineral. p.413-445.

T

Tait, S., Jaupart, C. and Vergnolle, S., 1989. Pressure, gas content and eruption periodicity of a shallow crystallizing magma chamber, *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.92, p.107-123.

Tamic, N., Behrens, H., Holtz, F., 2001. The solubility of H_2O and CO_2 in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO_2 - H_2O fluid phase, *Chem. Geol.*, v.174, p.333-347.

Thomas, N., Jaupart, C. and Vergnolle, S., 1994. On the vesicularity of pumice, *J. Geophys. Res.*, v.99, B: 15633-15644.

Toramaru, A., 1989. Vesiculation process and bubble size distributions in ascending magmas with constant velocities, *J. Geotherm. Res.*, v.94, p.17523-17542.

Toramaru, A., 1990. Measurement of bubble size distributions in vesiculated rocks with implications for quantitative estimation of eruption processes, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v.43, p.71-90.

Toramaru, A., 1995. Numerical study of nucleation and growth of bubble in viscous magmas, *J. Geophys. Res.*, v.100, p.1913-1931.

Toramaru, A., 2006. BND (bubble number density) decompression rate meter for explosive volcanic eruptions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v.154, p.303-316.

W

Wallace, D.J. and Gerlach, T.M., 1994. Magmatic vapour source for SO₂ released during volcanic eruptions: New evidence from Mount Pinatubo, *Science*, v.265, 5171, p.497-499.

Watson, E.B., 1991. Diffusion of dissolved CO₂ and Cl in hydrous silicic to intermediate magmas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.55, p.1897-1902.

Watson, E.B., 1994. Diffusion in volatile-bearing magmas, Dans *Volatiles in magmas*, édité par M.R. Carrol and J.R. Holloway, *Rev. Mineral.*, v.30, p.371-411.

Whitham, A.G. and Sparks, R.S.J., 1986. Pumice, *Bull. Volcanol.*, v.48, p.209-223.

Wilson, L. Sparks, R.S.J and Walker, G.P.L., 1980. Explosive volcanic eruptions- IV. The control of magma properties and conduit geometry on eruption column behavior, *Geophys. J.R. Astron. Soc.*, v.63, p.117-148.

Y

Yamada, K., Tanaka, H., Nakazawa, K. and Emori, H., 2006. A new theory of bubble nucleation in magma, *J. Geophys. Res.*, v.110, p.B02203.

Z

Zhang, Y., Behrens, H. and Holtz, F., 1999. H₂O in rhyolitic glasses and melts : measurement, speciation, solubility, and diffusion, *Rev. Geophys.*, v.37, p.493-516.

Zhang, Y. and Behrens, H., 2000. H₂O diffusion in rhyolitic melts and glasses, *Chem. Geol.*, v.169, p.243-262.

ANNEXES

Annexe 1 :

Déshydratation de l'acide oxalique

L'acide oxalique provient du fournisseur Sigma Aldrich. Sa composition nominale est $C_2H_2O_4, 2H_2O$; mais ce composé montre une forte propension à l'hydratation.

Afin de déterminer les teneurs de chacun des composants présents dans l'acide oxalique, des mesures de la masse de chaque volatil (H_2O et CO_2) ont été réalisées par décomposition à haute température. Ainsi une quantité pesée avec précision est introduite dans une capsule en platine. Celle-ci est ensuite écrasée de manière à expulser le maximum d'air, et permettre une expansion du gaz lors de la décomposition de l'acide, sans explosion de la capsule. L'assemblage est ensuite placé à l'étuve à une température de 300 °C pendant une quinzaine de minutes. La capsule est retirée de l'étuve, elle présente un gonflement important qui confirme la décomposition de l'acide oxalique. Les teneurs en dioxyde de carbone et en eau sont estimées successivement par différence de masse. Après un passage dans l'azote liquide, la capsule est percée puis pesée pour la détermination de la masse de CO_2 , elle est enfin chauffée à une température supérieure à 100°C pour quantifier la masse de H_2O . De nombreuses mesures ont été réalisées sur les acides disponibles au laboratoire avant et après traitement à l'étuve (Tableau A-1).

	masse acide (mg)	masse CO_2 (mg)	masse H_2O (mg)	teneur CO_2 (% pds)	teneur H_2O (% pds)
Acide oxalique	2,19	1,17	1,02	53,5	46,5
	15,49	7,85	7,64	50,5	49,5
	16,67	9,97	6,7	60	40
Acide oxalique Sigma aldrich	14,43	7,75	6,68	53,5	46,5
	27,21	14,46	12,25	53	47
	28,15	16,49	11,66	58,5	41,5
Acide oxalique Sigma aldrich déshydraté	24,14	19,67	4,47	81,5	18,5
	23,76	18,97	4,79	80	20
	14,81	11,88	2,93	80	20

Tableau A-1 : Mesures des teneurs en H_2O et CO_2 pour deux compositions d'acide de départ et pour l'acide oxalique Sigma Aldrich traité à l'étuve (80 °C). Celles-ci comportent une légère surestimation du CO_2 en raison de la possibilité d'expulsion d'une petite quantité d'eau lors du perçage de la capsule sous pression. Les masses et pourcentages sont déterminés en ne prenant pas en compte la masse d'hydrogène contenue dans le composé de départ (<2% pds).

Afin de tester le protocole de déshydratation de ce composé, une masse importante d'acide est disposée dans un creuset en platine (≈ 25 g). L'ensemble est placé à l'étuve à 80°C et un contrôle de la masse est effectué régulièrement. Les résultats des mesures montrent qu'il faut environ 80 à 90 heures pour déshydrater entièrement l'acide (Figure A-1). Au delà de cette durée, la masse est stable et l'acide comporte dès lors une composition connue, permettant d'introduire dans les charges expérimentales des masses précises de H_2O et CO_2 .

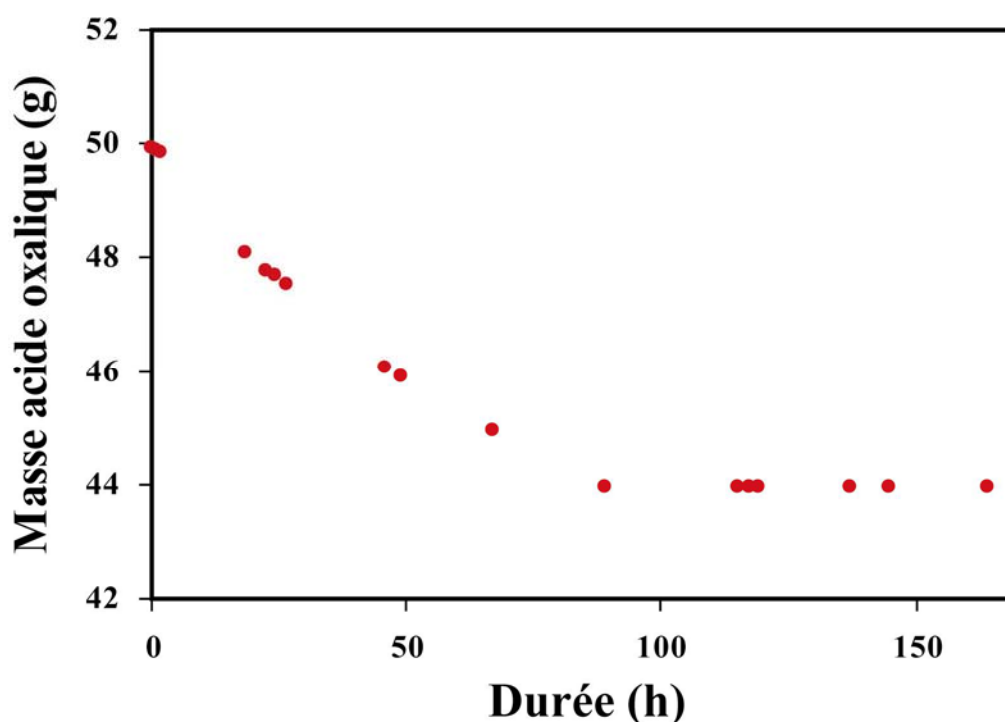


Figure A-1 : Evolution de la masse de l'acide oxalique en fonction de la durée passée à l'étuve ($\approx 80^{\circ}\text{C}$). La déshydratation est caractérisée par une diminution de la masse de l'acide, celle-ci est constante pendant les 80 premières heures, puis elle se stabilise autour d'une valeur plateau au delà de 90 heures marquant la fin du processus.

A partir de la formule chimique de l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, H_2O), les masses de H_2O , CO_2 et H_2 obtenues par décomposition à haute température doivent être respectivement de 81.48, 16.67 et 1.85 % pds soit environ 83 % pds d'eau et 17 % pds de dioxyde de carbone. Le traitement de déshydratation à l'étuve permet donc de ramener la composition de l'acide proche de celle définie par la formule chimique (Tableau A-1). Le produit traité est ensuite conservé dans une cloche sous vide avec une atmosphère appauvrie en eau.

Verre rhyolitique					
	Hem#1 (hydraté)	Hem#2 (hydraté)	Hem#10 (hydraté)	ATHO#16 (hydraté)	ATHO#16 (décomprimé)
Si	71,39	71,45	71,71	70,88	70,98
Ti	0,04	0,04	0,03	0,16	0,16
Al	11,71	11,77	11,84	11,31	11,34
Fe	0,64	0,62	0,62	2,25	2,12
Mn	0,07	0,03	0,05	0,09	0,08
Mg	0,02	0,02	0,02	0,09	0,09
Ca	0,36	0,37	0,37	1,61	1,59
Na	3,83	3,76	3,75	3,77	4,03
K	4,26	4,24	4,17	2,64	2,61
Total	92,32	92,31	92,57	92,78	93,00

Tableau A-3 : Analyses des verres rhyolitiques expérimentaux après hydratation et décompression. Les données sont une moyenne de 28 analyses pour Hem#1, 15 pour Hem#2, 42 pour Hem#10, 27 pour ATHO#16 (hydraté) et 33 pour ATHO#16 (décomprimé).

Annexe 3

Analyse des tampons par diffraction des rayons X

Les tampons utilisés au cours de nos expériences d'hydratation ont été analysés par diffraction de rayons X sur un diffractomètre informatisé SIGMA 2080 au Laboratoire Magmas et Volcans. Cette méthode utilise les propriétés de diffraction d'un rayonnement X monochromatique par diffusion à travers un matériau cristallisé. Cette technique permet d'extraire des informations d'ordre structural sur les matériaux analysés dans notre cas, de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans nos poudres.

Basée sur le constat qu'un cristal possède une structure périodique, la diffraction de rayons X par une poudre polycristalline aboutit à l'obtention d'un diagramme de diffraction comportant une succession de raies répondant à la loi de Bragg :

$$2 \times d(hkl) \times \sin \theta = n\lambda$$

où $d(hkl)$ est la distance entre 2 plans du cristal, λ la longueur d'onde, n un ordre de diffraction (nombre entier) et θ l'angle d'incidence sur les plans réticulaires (angle de Bragg).

L'acquisition des diagrammes de diffraction est automatisée avec une configuration $\dot{\theta} - 2\dot{\theta}$ ($\dot{\theta}$ vitesse de l'échantillon, et $2\dot{\theta}$ vitesse du détecteur). Lors des analyses, la tension du tube est de 40 kV et un courant de 30 nA est appliqué au filament. Le rayonnement X polychromatique ainsi créé passe dans un monochromateur qui bloque les raies $K_{\alpha 2}$ et K_{β} pour ne sélectionner que la raie $K_{\alpha 1}$. Le rayonnement est ensuite diffracté par la poudre dont les différentes particules sont désorientées, un certain nombre de cristaux présentant donc une famille de plans (hkl) ayant un angle d'incidence θ avec le faisceau répondant aux conditions de la loi de Bragg pour une réflexion sélective d'ordre n .

L'enregistrement ainsi obtenu est un diffractogramme comportant plusieurs raies de différentes intensités dans une gamme d'angles allant de 0 à 2θ (Figure A-2). Chaque cristal possède une succession de raies caractéristiques qui est répertoriée dans une base de données internationale informatisée de l'ICDD.

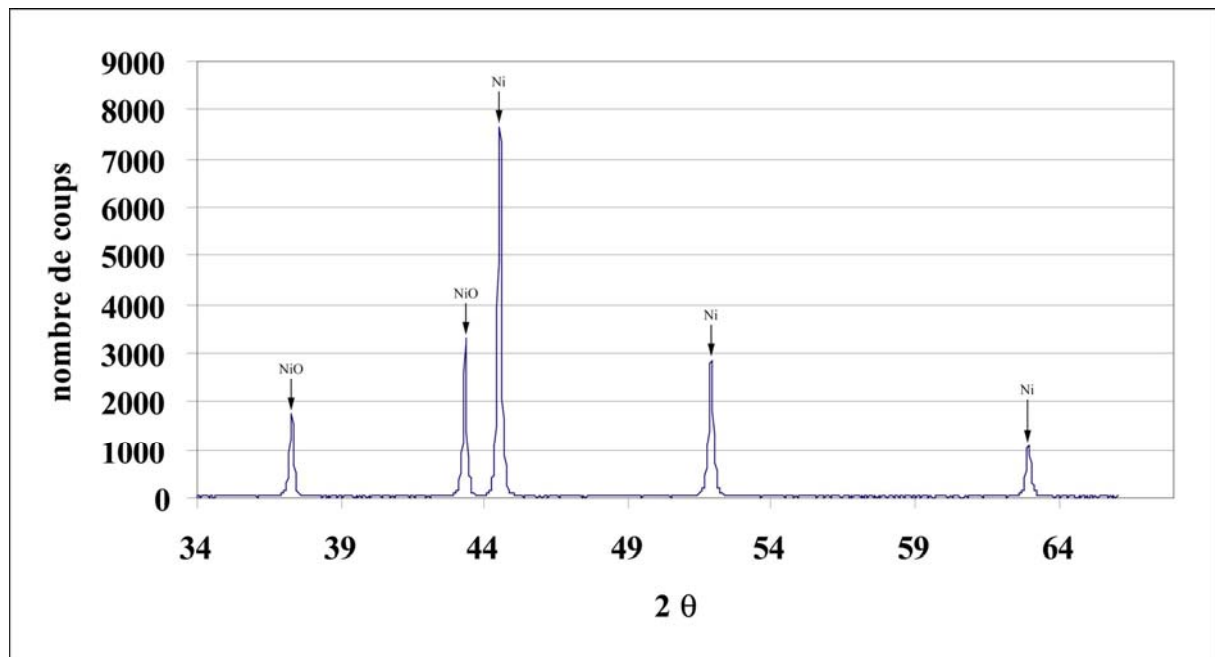


Figure A-2 : Diffractogramme d'un mélange composé de 67 % pds Ni et 33 % pds NiO ayant servi de standard pour l'estimation des concentrations en Ni et NiO dans les tampons extraits en fin d'expérience de saturation.

Dans le cadre de notre étude, une mesure semi-quantitative de la composition des tampons après expérience a été réalisée pour vérifier que les deux composants du tampon étaient bien présents. Pour estimer les teneurs de chaque phase, plusieurs spectres de diffraction ont été acquis sur des mélanges témoins de composition parfaitement connue. On a pu ainsi calculer la constante de proportionnalité, κ , reliant le rapport de concentration, C_a/C_b , au rapport des surfaces de deux pics caractéristiques des deux phases, I_a/I_b :

$$\frac{C_a}{C_b} = \kappa * \frac{I_a}{I_b}$$

Connaissant la constante κ , on peut estimer la composition des tampons à la fin des expériences de saturation à partir des diffractogrammes ; les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau A-4. Les erreurs associées à ce type de calcul sont assez importantes, mais l'information principale est la présence ou non des deux composants solides du tampon en fin d'expérience. La mesure est donc plutôt semi-quantitative, et permet de se faire une idée sur la durée de vie d'un tampon dans des conditions données (pression, température, appareillage, etc.).

Echantillon n°	Composition des tampons
Tampon de départ	MnO-Mn ₂ O ₃
IK#1-2	Mn ₂ O ₃ – Mn ₃ O ₄
IK#3-4	Mn ₂ O ₃ – Mn ₃ O ₄
IK#5-6	Mn ₂ O ₃
IK#7-8	Mn ₂ O ₃
IK#9-10	Mn ₂ O ₃ – Mn ₃ O ₄
Hem#1-2	Mn ₂ O ₃ – Mn ₃ O ₄
Hem#3-4	Mn ₂ O ₃
Hem#5-6	Mn ₂ O ₃ – Mn ₃ O ₄
Hem#7-8	Mn ₂ O ₃
Hem#9-10	Mn ₂ O ₃ – Mn ₃ O ₄

Echantillon n°	Composition des tampons
ATHO#13-14	Ni _{23,9} – NiO _{76,1}
ATHO#15-16	Ni _{15,4} – NiO _{84,6}
NGD#30-31	Ni ₁₀ – NiO ₉₀
NGD#32-33	Ni ₁₀ – NiO ₉₀
DPGD#1	Ni _{9,3} – NiO _{90,7}
DPGD#2	Ni _{4,5} – NiO _{95,5}
DPGD#3	Ni _{0,5} – NiO _{99,5}

Tableau A-4 : Analyses des tampons après les expériences d'hydratation en autoclave à chauffage externe.

Annexe 4

Vésicularité à l'équilibre

Pour une pression donnée, la vésicularité à l'équilibre d'un magma correspond à la valeur pour laquelle la teneur en volatils dans le liquide atteint son niveau de saturation et le processus d'exsolution son terme. Avec l'eau comme seule espèce volatil dissoute dans le liquide magmatique, la vésicularité d'équilibre correspond au maximum de vésicularité pouvant être atteint et suit la relation :

$$V = \left[\frac{(X_0 - X_s)}{X_0 - X_s + \frac{\rho_{fluide}}{\rho_{liq}}(1 - X_0)} \right]$$

avec X_0 la fraction pondérale d'eau initiale, X_s la solubilité de l'eau à une pression donnée. ρ_{fluide} et ρ_{liq} correspondent respectivement aux masses volumiques de l'eau à l'état supercritique et du liquide magmatique saturé en eau.

Les masses volumiques de l'eau à l'état supercritique (Haar et al., 1984) ont été déterminées pour toutes les pressions comprises entre la pression de saturation des expériences ($P_{SAT} = 200$ MPa) et 1 MPa avec des incréments de 10 MPa, à l'aide d'un programme écrit par Ronald J. Bakker (2003) téléchargeable à partir du lien qui suit :

(<http://www.unileoben.ac.at/%7Ebuero62/minpet/Bakker/Ronald.html>)

La masse volumique du liquide rhyolitique est supposée constante à 2.3 g.cm^{-3} . Les fractions pondérales d'eau dissoute dans le liquide pour les mêmes pressions que précédemment sont calculées à partir des lois de solubilité de Zhang et al. (1999). L'évolution de la vésicularité d'équilibre avec la pression a été calculée pour les différents systèmes étudiés au cours de cette étude et sont répertoriés dans les tableaux A-5.

ATHO#	Pression P (MPa)	Solubilité X_S (% pds)	ρ fluide (g.cm ⁻³)	Vésicularité (%)
$P = 200$ MPa	200	5,69	0,4137	1,78
$T = 825$ °C	190	5,54	0,3979	2,73
$X_0 = 6$ % pds	180	5,39	0,3815	3,77
$\rho_{liq} = 2,3$ g.cm⁻³	170	5,23	0,3642	4,90
	160	5,07	0,3462	6,15
	150	4,91	0,3273	7,55
	140	4,74	0,3076	9,13
	130	4,56	0,2872	10,92
	120	4,38	0,2659	13,00
	110	4,18	0,2441	15,40
	100	3,98	0,2216	18,23
	90	3,77	0,1987	21,57
	80	3,54	0,1756	25,53
	70	3,29	0,1523	30,30
	60	3,03	0,1292	36,00
	50	2,74	0,1064	42,84
	40	2,42	0,0839	51,07
	30	2,06	0,0620	60,86
	20	1,64	0,0407	72,38
	10	1,11	0,0201	85,61
	1	0,32	0,0020	98,58
GDMgt#	Pression P (MPa)	Solubilité X_S (% pds)	ρ fluide (g.cm ⁻³)	Vésicularité (%)
$P = 200$ MPa	200	0,06	0,4448	0,15
$T = 775$ °C	190	0,06	0,4289	0,98
$X_0 = 6$ % pds	180	0,06	0,4120	1,89
$\rho_{liq} = 2,3$ g.cm⁻³	170	0,06	0,3942	2,88
	160	0,05	0,3754	3,98
	150	0,05	0,3556	5,22
	140	0,05	0,3348	6,62
	130	0,05	0,3129	8,23
	120	0,05	0,2900	10,10
	110	0,04	0,2662	12,31
	100	0,04	0,2416	14,94
	90	0,04	0,2163	18,11
	80	0,04	0,1907	21,95
	70	0,04	0,1650	26,64
	60	0,03	0,1394	32,39
	50	0,03	0,1142	39,43
	40	0,03	0,0897	47,99
	30	0,02	0,0660	58,33
	20	0,02	0,0431	70,62
	10	0,01	0,0211	84,80
	1	0,00	0,0021	98,51

Hem# IK#	Pression P (MPa)	Solubilité X_S (% pds)	ρ fluide (g.cm ⁻³)	Vésicularité (%)
$P = 200$ MPa	200	0,06	0,4287	0,36
$T = 800$ °C	190	0,06	0,4128	1,25
$X_0 = 6$ % pds	180	0,06	0,3962	2,22
$\rho_{liq} = 2,3$ g.cm⁻³	170	0,05	0,3785	3,28
	160	0,05	0,3602	4,46
	150	0,05	0,3408	5,78
	140	0,05	0,3205	7,28
	130	0,05	0,2993	8,99
	120	0,05	0,2773	10,97
	110	0,04	0,2546	13,29
	100	0,04	0,2310	16,04
	90	0,04	0,2070	19,32
	80	0,04	0,1828	23,25
	70	0,03	0,1582	28,04
	60	0,03	0,1340	33,81
	50	0,03	0,1100	40,83
	40	0,03	0,0867	49,27
	30	0,02	0,0640	59,39
	20	0,02	0,0418	71,44
	10	0,01	0,0205	85,23
	1	0,00	0,0021	98,51

Tableaux A-5 : Tableaux récapitulatifs des calculs de la vésicularité d'équilibre (en % vol.) successivement dans les systèmes rhyolite-magnétite-H₂O pour la composition de ATHO, rhyolite-magnétite-H₂O et rhyolite-hématite-H₂O pour la composition de Güney Dag. La vésicularité est donnée pour une teneur en eau initiale de 6 % pds H₂O, une masse volumique du liquide de 2.3 g.cm⁻³ et pour les conditions P-T expérimentales (1^{ère} colonne).

Abstract

Experimental simulation of the ascent and vesiculation of rhyolitic magmas: Application to the kinetics of bubble nucleation and volcanological implications

The purpose of this thesis was to characterize the kinetics of bubble nucleation in rhyolitic magmas. Isothermal decompression experiments (in externally heated pressure vessels fitted with a rapid quench) were carried out to better understand (i) the kinetics of heterogeneous bubble nucleation in hydrous rhyolitic melts, and (ii) the effect of carbon dioxide on homogeneous bubble nucleation in the rhyolite-H₂O-CO₂ system. The final objective of our research was to identify textural parameters which could constitute reliable markers of the dynamics of magma ascent.

The kinetics of heterogeneous nucleation was studied in rhyolite-hematite-H₂O and rhyolite-magnetite-H₂O systems, using glasses saturated in water at 200 MPa and 775-825°C (≈ 6 wt% H₂O), and comprising different number densities of crystals. We carried out several experiments at two decompression rates ($|dP/dt| = 27.8$ and 1000 kPa/s). Our main results are as follows:

- (1) The degree of supersaturation ΔP_N required for nucleation is strongly dependent on the mineral species present in the liquid (ΔP_N is the difference between the water saturation pressure and the bubble nucleation pressure): in the presence of hematite, ΔP_N is very large (≈ 135 MPa) like in the case of homogeneous nucleation, whereas it is reduced to 15-35 MPa in presence of magnetite crystals.
- (2) For a given system, ΔP_N does not vary with the decompression rate.
- (3) During decompression, the bubble number density n_{3D} first increases rapidly, and then stabilizes to a value strongly dependent on the decompression rate. The number of bubbles is not controlled by the number of crystals in the liquid but by the relative values of surface tension, water diffusivity and decompression rate, as predicted by Toramaru (1995, 2006).
- (4) Once the nucleation pressure is crossed, the degree water supersaturation rapidly decreases and the water content in the liquid approaches the equilibrium value, independently of the decompression rate.
- (5) A second event of nucleation was observed in the rhyolite-magnetite-H₂O system, and was ascribed to a slight increase of the degree of water supersaturation at low pressure due to a decrease of water diffusivity.

Homogeneous nucleation in the rhyolite-H₂O-CO₂ was studied at decompression rates of 27.8, 167 and 1000 kPa/s, using starting glasses saturated in volatiles at 250 MPa and 800°C and containing ≈ 5.2 wt% H₂O and ≈ 590 ppm CO₂. The main results are as follows: (i) the nucleation pressure is almost independent of the decompression rate; (ii) ΔP_N is reduced at 115 MPa in the presence of CO₂, compared to 150 MPa in the rhyolite-H₂O system; and (iii) for a given decompression rate, bubble number densities are two orders of magnitude larger than those measured in the rhyolite-H₂O system.

The major outcome of this research is a very strong correlation between decompression rate and bubble number density: the larger $|dP/dt|$, the larger n_{3D} . The principal volcanological implication is that the textural study of natural pumices, and in particular the measurement of bubble number densities, could be used for velocimetric applications and to provide information on the dynamics of magma ascent in volcanic conduits.

Résumé

Simulation expérimentale de l'ascension et de la vésiculation des magmas rhyolitiques : application à la cinétique de nucléation des bulles et implications volcanologiques

L'étude du processus de nucléation des bulles dans les magmas rhyolitiques a été abordée au cours de cette thèse. Des expériences de décompression isothermes en autoclave à chauffage externe et trempe rapide ont été réalisées afin de mieux comprendre : (i) les effets de différentes populations cristallines sur la cinétique de nucléation des bulles d'eau, et (ii) les effets du dioxyde de carbone sur la nucléation homogène des bulles. L'objectif ultime de nos travaux était d'identifier les paramètres texturaux qui pourraient constituer des marqueurs robustes de la dynamique d'ascension des magmas rhyolitiques.

La cinétique de nucléation hétérogène a été étudiée dans les systèmes rhyolite-hématite-H₂O et rhyolite-magnétite-H₂O, utilisant des verres saturés en eau (≈ 6 % pds H₂O) à 200 MPa et 775-825°C, et comportant différentes densités numériques de cristaux. Nous avons effectué plusieurs séries selon deux taux de décompression ($|dP/dt| = 27.8$ et 1000 kPa/s) qui ont montré des résultats importants. (i) Le degré de sursaturation ΔP_N requis pour la nucléation est fortement dépendant de l'espèce minérale présente dans le liquide (ΔP_N est la différence entre la pression de saturation en eau et la pression de nucléation des bulles). Ainsi, l'hématite a un effet limité sur la pression de nucléation ($\Delta P_N \approx 135$ MPa) par rapport à la nucléation homogène ($\Delta P_N > 150$ MPa ; Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2004). En revanche, ΔP_N est réduit à 15-35 MPa en présence de magnétite. (ii) Pour un système donné, ΔP_N ne varie pratiquement pas avec le taux de décompression. (iii) La densité numérique de bulles n_{3D} montre une évolution conforme aux résultats décrits dans le cas de la nucléation homogène, avec une phase de nucléation très active et de courte durée, suivie d'une stabilisation de n_{3D} à une valeur d'autant plus élevée que la décompression est rapide. (iv) Le nombre de bulles ne dépend pas du nombre de cristaux dans le liquide mais plutôt des valeurs relatives des tensions de surface, de la diffusivité de l'eau et du taux de décompression, en accord avec le modèle théorique de Toramaru (1995, 2006). (v) Une fois la pression de nucléation franchie, le dégazage du magma s'effectue dans des conditions proches de l'équilibre, indépendamment du taux de décompression. (vi) Un deuxième événement de nucléation a été observé dans une série du système rhyolite-magnétite-H₂O, ce qui témoigne d'une légère augmentation du degré de sursaturation due à une diminution de la diffusivité de l'eau à basse pression.

L'étude de la nucléation homogène dans le système rhyolite-H₂O-CO₂ a été menée à des taux de décompression de 27.8, 167 et 1000 kPa/s, sur des verres saturés à 250 MPa et 800°C et contenant ≈ 5.2 % pds H₂O et ≈ 590 ppm CO₂. Les trois principaux résultats sont les suivants : (i) la pression de nucléation est quasiment indépendante du taux de décompression ; (ii) ΔP_N est réduit à 115 MPa en présence de CO₂, par rapport à 150 MPa dans le système rhyolite-H₂O ; et (iii) les densités numériques de bulles en régime stationnaire sont supérieures de deux ordres de grandeur à celles mesurées dans les systèmes avec H₂O comme unique composant volatil.

Le résultat majeur de cette étude est la démonstration que la relation très forte entre $|dP/dt|$ et n_{3D} tient aussi dans le cas de la nucléation hétérogène. La principale implication volcanologique est que l'étude texturale des ponces naturelles, et notamment la mesure des densités numériques de bulles, pourrait servir à des applications vélocimétriques et fournir des renseignements sur la dynamique d'ascension des magmas dans les conduits volcaniques.